N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude POTARD

Contribution à l'étude de la diffusion dans les alliages liquides ternaires. Application à la solidification.

Soutenue le 14 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. E. BONNIER *Président*

P. DESRE
A. VIGNES } *Examinateurs*
P. BLUM

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude POTARD

Contribution à l'étude de la diffusion dans les alliages liquides ternaires. Application à la solidification.

Soutenue le 14 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. E. BONNIER *Président*

P. DESRE
A. VIGNES
P. BLUM
Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma mère,

A ma femme,

ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Texicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Texicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
MM.	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (TIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUCHARLAT	Psychiatrie adulte
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Biologie animale
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
MM.	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON	Chimie Electrochimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (Suite)

MM.	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
M.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
MM.	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur E.BONNIER, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electro-Chimie et d'Electrométallurgie, m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus vifs et lui exprime le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Monsieur le Professeur P.DESRE, Conseiller Scientifique au Commissariat à l'Energie Atomique a dirigé mon travail et en a suivi pas à pas le déroulement. Ses conseils fructueux et ses encouragements amicaux m'ont été d'un grand secours. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur A.VIGNES, Directeur du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris a bien voulu s'intéresser à mon travail et me fait l'honneur de participer au jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Je remercie très vivement Monsieur P.L.BLUM, Chef du Service de Physico-Chimie des Combustibles du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour la confiance attentive qu'il m'a accordée et pour sa participation à la Commission d'Examen.

Cette étude s'est déroulée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et je remercie, en la personne de Monsieur J.C.BLIN, Chef du Département de Métallurgie, dont l'attitude bienveillante m'a permis d'achever ce travail, le Commissariat à l'Energie Atomique.

Monsieur G.CABANE, adjoint au Délégué à la Mission Coopération Industrielle non nucléaire, anciennement Chef du Département d'Etudes Métallurgiques de Saclay, a été l'instigateur de cette étude. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (Suite)

MM.	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
M.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
MM.	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur E.BONNIER, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electro-Chimie et d'Electrométallurgie, m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus vifs et lui exprime le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Monsieur le Professeur P.DESRE, Conseiller Scientifique au Commissariat à l'Energie Atomique a dirigé mon travail et en a suivi pas à pas le déroulement. Ses conseils fructueux et ses encouragements amicaux m'ont été d'un grand secours. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur A.VIGNES, Directeur du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris a bien voulu s'intéresser à mon travail et me fait l'honneur de participer au jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Je remercie très vivement Monsieur P.L.BLUM, Chef du Service de Physico-Chimie des Combustibles du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour la confiance attentive qu'il m'a accordée et pour sa participation à la Commission d'Examen.

Cette étude s'est déroulée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et je remercie, en la personne de Monsieur J.C.BLIN, Chef du Département de Métallurgie, dont l'attitude bienveillante m'a permis d'achever ce travail, le Commissariat à l'Energie Atomique.

Monsieur G.CABANE, adjoint au Délégué à la Mission Coopération Industrielle non nucléaire, anciennement Chef du Département d'Etudes Métallurgiques de Saclay, a été l'instigateur de cette étude. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je remercie également Messieurs R.DELMAS et B.SCHAUB ainsi que tous mes camarades de laboratoire pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportéedans la réalisation de ce travail et pour l'atmosphère si cordiale qu'ils ont su créer autour de moi.

Je tiens à remercier Monsieur le Directeur de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique dont l'appui financier m'a permis d'effectuer une partie de ces recherches.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I- Théorie phénoménologique de la diffusion dans les alliages liquides à plusieurs constituants 3

I- Rappels sur la phénoménologie de la diffusion 4

II- Phénoménologie de la diffusion pour les solutions liquides comportant n constituants..... 10

CHAPITRE II-Méthode expérimentale et mesure des coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb..... 22

I- Principes généraux et approximations..... 22

II- Méthode du "réservoir-capillaire" avec sectionnement à l'état liquide: application aux alliages binaires dilués Sn-Ag et Sn-Sb..... 24

III- Méthode du capillaire "semi-infini" avec sectionnement. Application aux alliages binaires concentrés Sn-Ag et Sn-Sb..... 29

IV- Mesure des coefficients d'interdiffusion dans les alliages ternaires Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb liquides à 530°C..... 35

V- Conclusion de la méthode expérimentale..... 50

CHAPITRE III- Exploitation des résultats. Détermination des mobilités atomiques..... 51

I- Mobilités atomiques dans les alliages binaires liquides Sn-Ag et Sn-Sb..... 51

II- Mobilités atomiques dans les alliages ternaires liquides Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb..... 57

III- Estimation des coefficients d'interdiffusion dans les alliages ternaires dilués... 64

CHAPITRE IV- La diffusion en phase liquide, facteur de la stabilité d'une interface de solidification d'un alliage ternaire dilué..... 70

I- Introduction..... 70

II- Calcul de la distribution des solutés dans le liquide en avant de l'interface..... 71

III- Expression de la surfusion constitutionnelle.74

IV- Application aux alliages ternaires dilués Sn-Pb-Sb..... 75

CONCLUSION GENERALE..... 80

Liste des symboles..... 83

Annexe I - Relation entre les facteurs thermodynamiques ternaires exprimés en concentrations molaires et en fractions atomiques.

Annexe II- Estimation des facteurs thermodynamiques α'_{kj} pour le système ternaire Sn-Ag-Sb

BIBLIOGRAPHIE-

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des phénomènes de diffusion en phase liquide apporte une contribution appréciable à la connaissance des structures atomiques des milieux liquides [1][2]. Mais l'analyse de l'évolution de systèmes complexes à laquelle participent des phénomènes de diffusion nécessite préalablement à toute autre considération la mise au point d'une théorie phénoménologique de la diffusion.

L'étude de la solidification des alliages fait notamment appel à une telle représentation.

Parmi les divers paramètres ayant une incidence directe sur la stabilité d'une interface liquide-solide en mouvement, les facteurs thermodynamiques ont fait l'objet d'études approfondies durant cette dernière décennie [3][4]. Par contre, les phénomènes de diffusion qui se produisent dans la couche liquide adjacente à l'interface et qui sont déterminants pour la stabilité de celle-ci ont généralement été traités d'une manière trop simplifiée. Ainsi, la méconnaissance des variations des coefficients de diffusion en fonction de la température et de la composition interdit une approche plus précise des phénomènes accompagnant la solidification des alliages binaires concentrés. De même, des simplifications excessives s'imposent à l'étude de la solidification des alliages ternaires, c'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à envisager une étude plus approfondie des phénomènes de diffusion dans les alliages ternaires liquides.

Le travail présenté dans ce mémoire a donc pour buts essentiels de contribuer à la connaissance des phénomènes de diffusion dans les alliages liquides et d'établir leur incidence sur les mécanismes de la solidification.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous établissons une théorie phénoménologique de la diffusion dans les solutions

liquides comportant n constituants.

Le deuxième chapitre se rapporte à la description d'un dispositif expérimental utilisé pour déterminer les coefficients de diffusion dans les alliages ternaires liquides Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb ainsi que dans les binaires composants.

Dans le troisième chapitre, l'exploitation des résultats expérimentaux permet d'atteindre les propriétés de diffusion intrinsèques de ces alliages. Une méthode d'estimation des coefficients d'interdiffusion dans les alliages ternaires dilués est proposée.

Le dernier chapitre traite de l'intervention des phénomènes de diffusion dans la solidification des alliages ternaires dilués.

CHAPITRE I

THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DIFFUSION

DANS LES ALLIAGES LIQUIDES A PLUSIEURS CONSTITUANTS

La description phénoménologique de la diffusion est maintenant basée sur la thermodynamique des processus irréversibles dont l'objet essentiel est d'obtenir une expression du bilan entropique local[5]. La vitesse de production d'entropie s'exprime toujours sous la forme générale d'une somme de pro - duits flux-force: flux qui caractérisent les processus irréversibles étudiés et forces thermodynamiques.

Le développement classique de la thermodynamique des processus irréversibles postule que les flux varient linéairement en fonction des forces. Dans la mesure où les phénomènes irréversibles envisagés sont décrits par des grandeurs (flux et forces) de même ordre tensoriel, il est possible de concevoir des couplages entre ces divers phénomènes. Ainsi la loi de FICK[6], qui s'exprime par l'équation suivante:

$$J_k = - D_k \nabla C_k$$

où J_k est le flux, D_k le coefficient de diffusion et ∇C_k le gradient de concentration de l'élément k et qui est satisfaisante pour décrire la diffusion isotherme dans les systèmes binaires, devient insuffisante pour les systèmes à plus de deux constituants, du fait de l'existence des couplages. De plus, parallèlement au développement de la thermodynamique des processus irréversibles, DARKEN[7] a pu montrer par une expérience décisive que les forces de diffusion, traduites dans la loi de FICK par les gradients de concentration, étaient plus justement représentés par les gradients de potentiel chimique qui sont des fonc-

tions des interactions thermodynamiques entre constituants.

L'analyse phénoménologique de la diffusion pour un système contenant n constituants fait intervenir en conséquence n flux reliés à n forces. Il apparaît ainsi n^2 coefficients dont le nombre peut généralement être réduit à $(n-1)^2$ par l'emploi des relations qui existent entre les forces et entre les flux [8].

La détermination expérimentale de ces coefficients de diffusion devient très vite illusoire lorsque le nombre des constituants augmente car il est alors nécessaire d'exploiter un très grand nombre d'expériences [9] et de connaître en même temps avec précision les propriétés thermodynamiques des solutions étudiées.

I- RAPPEL SUR LA PHENOMENOLOGIE DE LA DIFFUSION

I-1 Forces et flux de diffusion

Pour les systèmes isothermes non soumis à des forces extérieures, la vitesse de production d'entropie σ s'exprime par la relation suivante [8] :

$$T\sigma = -\sum_k \vec{J}_k \ \vec{\nabla}\mu_k \qquad (1\text{-}1)$$

$\vec{\nabla}\mu_k$ est le gradient de potentiel chimique de l'espèce chimique k.
$\vec{J}_k$ est le flux de diffusion de l'espèce chimique k défini par rapport à un référentiel de vitesse donné.

Conformément au théorème de PRIGOGINE [10], "la vitesse de production d'entropie dans un système en équilibre mécanique est indépendante de la définition des flux de diffusion et la vitesse de référence peut être choisie arbitrairement".

Dans l'exploitation pratique d'une expérience de diffusion qui consiste à réaliser un couple où la diffusion est limitée à un phénomène unidirectionnel, il est commode de choisir comme vitesse de référence celle de l'interface de MATANO [11]

v^o (référentiel S^o) dont la position est définie par l'équilibre mécanique traduit par la relation:

$$\sum_{k=1}^{k=n} J^o \bar{V}_k = 0 \qquad (1-2)$$

Dans cette relation $\bar{V}_k$ est le volume partiel de l'espèce chimique k et $J_k^o = C_k (v_k - v^o)$. C_k est la concentration de l'espèce chimique k exprimée en nombre de moles par unité de volume et v_k sa vitesse par rapport à un référentiel solidaire du laboratoire.

La relation (1-2) qui permet de définir des flux indépendants et la relation de GIBBS-DUHEM appliquée aux forces de diffusion conduisent à l'expression de la vitesse de production d'entropie en termes de flux et de forces indépendants:

$$T\sigma = - \sum_{j=1}^{j=n-1} J_j^o \left(\nabla\mu_j + \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_n} \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{C_i}{C_n} \nabla\mu_i \right) \qquad (1-3)$$

dans laquelle le flux du constituant de type n et le gradient de potentiel chimique correspondant ont été éliminés.

I-2 Coefficients phénoménologiques

Il apparaît dans l'expression (1-3) une nouvelle force de diffusion qui peut alors être reliée linéairement aux flux :

$$J_k^o = - \sum_{j=1}^{j=n-1} L_{kj}^o \left(\nabla\mu_j + \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_n} \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{C_i}{C_n} \nabla\mu_i \right) \qquad (1-4)$$

$(k=1 \ldots n-1)$

Les coefficients phénoménologiques L_{kj}^o obéissent à la relation de réciprocité d'ONSAGER. Il est cependant possible d'utiliser la formulation équivalente plus simple suivante [12]:

$$J_k^o = - \sum_{j=1}^{j=n-1} L'^o_{kj} \nabla \mu_j \quad , \quad (k=1...n-1) \qquad (1-5)$$

Dans cette expression, les coefficients L'^o_{kj} qui ne suivent pas la relation de réciprocité sont reliés aux coefficients phénoménologiques L^o_{kj} par l'équation:

$$L'^o_{kj} = L^o_{kj} + \frac{C_j}{C_n} \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_n} L^o_{kj}, (J,k=1..n-1) \qquad (1-6)$$

I-3 Coefficients de diffusion D_{kj}

Les coefficients de diffusion D_{kj} sont introduits par la première loi de FICK généralisée [13]:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{j=n} D_{kj} \nabla C_j \quad , (k=1...n) \qquad (1-7)$$

où J_k est un flux de diffusion dans un référentiel de vitesse donné.

Les gradients de concentration sont reliés entre eux par l'expression:

$$\sum_{j=1}^{j=n} \bar{V}_j \nabla C_j = 0 \qquad (1-8)$$

Le nombre des coefficients de diffusion peut donc être réduit par l'élimination du gradient de concentration du solvant s:

$$J_k = - \sum_{j \neq s}^{j=n} D^{(s)}_{kj} \nabla C_j, (k=1...n) \qquad (1-9)$$

Les nouveaux coefficients $D^{(s)}_{kj}$ sont reliés aux précédents par la relation:

$$D^{(s)}_{kj} = D_{kj} - \frac{\overline{V}_j}{\overline{V}_s} D_{ks} \qquad (1\text{-}10)$$

Dans le développement qui suit, le constituant n est pris comme solvant et son indice est muet.

Dans le référentiel S^o, la relation entre les flux (1-2) permet de déduire le flux du solvant n à partir des relations du type (1-9). Les (n-1) flux indépendants s'écrivent en fonction des $(n-1)^2$ coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{kj}$:

$$J^o_k = - \sum_{j=1}^{j=n-1} \tilde{D}_{kj} \nabla C_j \ , \quad (k=1...n-1) \qquad (1\text{-}11)$$

I-4 Relation entre coefficients d'interdiffusion et coefficients de diffusion phénoménologiques

Dans les équations (1-5) les gradients de potentiels chimiques peuvent être remplacés par leurs expressions en fonction des gradients de concentration.

En effet:

$$\nabla \mu_j = \sum_{i=1}^{i=n-1} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial C_i}\right)_{C_j...Cn-1} \nabla C_i , \qquad (j=1...n-1) \qquad (1\text{-}12)$$

avec:
$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial C_i}\right)_{C_j...} = \frac{RT}{C_i} \alpha_{ji} \ , \quad (i,j=1...n-1) \qquad (1\text{-}13)$$

et:
$$\alpha_{ji} = \delta_{ji} + \left(\frac{\partial Ln\ \gamma_j}{\partial Ln\ C_i}\right)_{C_j...} \qquad (1\text{-}14)$$

α_{ji} est le facteur thermodynamique[14]

γ_j est le coefficient d'activité de l'espèce j tel que:

$$\gamma_j = \frac{a_j}{C_j} \quad (a_j : \text{activité thermodynamique de j})$$

δ_{ji} est l'indice de KRONECKER.

L'expression des flux devient alors:

$$J_k^o = - \sum_{i=1}^{i=n-1} \left[\sum_{j=1}^{j=n-1} L'^o_{kj} \left(\frac{\partial u_j}{\partial C_i} \right)_{C_j \ldots} \right] \nabla C_i \quad , \qquad (1\text{-}15)$$

$(k=1 \ldots n-1)$

L'identification des facteurs d'un même gradient de concentration entre la loi de Fick généralisée et les équations précédentes conduit aux expressions des coefficients d'interdiffusion:

$$\tilde{D}_{ki} = \sum_{j=1}^{j=n-1} L'^o_{kj} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial C_i} \right) , \quad (i,k=1 \ldots n-1) \qquad (1\text{-}16)$$

ou encore, en faisant apparaître le facteur thermodynamique:

$$\tilde{D}_{ki} = RT \sum_{j=1}^{j=n-1} L'^o_{kj} \frac{\alpha_{ji}}{C_i} \quad , \quad (i,k=1 \ldots n-1) \qquad (1\text{-}17)$$

I-5 Relation de réciprocité d'Onsager exprimée en fonction des coefficients d'interdiffusion (référentiel S^o)

Une relation entre les coefficients d'interdiffusion peut être obtenue par application de la relation de réciprocité d'ONSAGER[15].

L'inversion de la matrice des coefficients L'^o_{kj} conduit à partir des relations (1-16) à l'expression de ces mêmes coef-

ficients en fonction des coefficients d'interdiffusion. Les relations (1-6) permettent ensuite d'exprimer les coefficients phénoménologiques L^{o}_{kj}, auxquels s'applique la relation de réciprocité, en terme de coefficients d'interdiffusion. Dans le cas particulier d'un système ternaire 1,2,3, la relation de réciprocité donne:

$$a\,\tilde{D}_{12} + b\,\tilde{D}_{22} = c\,\tilde{D}_{11} + d\,\tilde{D}_{21} \qquad (1\text{-}18)$$

avec: $ad - bc \neq 0$

et où:

$$a = \left(1 + \frac{C_1\bar{V}_1}{C_3\bar{V}_3}\right)\frac{\alpha_{11}}{C_1} + \frac{C_2\bar{V}_1}{C_3\bar{V}_3}\cdot\frac{\alpha_{21}}{C_1}$$

$$b = \frac{C_1\bar{V}_2}{C_3\bar{V}_3}\,\frac{\alpha_{11}}{C_1} + \left(1 + \frac{C_2\bar{V}_2}{C_3\bar{V}_3}\right)\frac{\alpha_{21}}{C_1}$$

$$c = \left(1 + \frac{C_1\bar{V}_1}{C_3\bar{V}_3}\right)\frac{\alpha_{12}}{C_2} + \frac{C_2\bar{V}_1}{C_3\bar{V}_3}\,\frac{\alpha_{22}}{C_2}$$

$$d = \frac{C_1\bar{V}_2}{C_3\bar{V}_3}\,\frac{\alpha_{12}}{C_2} + \left(1 + \frac{C_2\bar{V}_2}{C_3\bar{V}_3}\right)\frac{\alpha_{22}}{C_2}$$

La description des phénomènes de diffusion au moyen de coefficients définis à partir du référentiel S^{o} ne permet pas de traduire les propriétés purement diffusionnelles des atomes. En effet, et comme on le montrera dans la suite de ce chapitre, ces paramètres sont en fait des coefficients de transport. L'introduction d'un référentiel de vitesse différent plus adapté à la description des phénomènes de diffusion permet de définir des coefficients de diffusion intrinsèques.

II- PHENOMENOLOGIE DE LA DIFFUSION POUR LES SOLUTIONS LIQUIDES COMPORTANT N CONSTITUANTS.

La description phénoménologique exacte de la diffusion doit être en mesure de distinguer les déplacements relatifs des atomes par diffusion des mouvements d'ensemble ou mouvements convectifs.

Afin d'assurer cette distinction il est donc nécessaire de choisir un référentiel de vitesse approprié pour définir les flux de diffusion.

Le concept de "diffusion intrinsèque" introduit par DARKEN[14] dans les solides cristallins, puis étendu aux solutions binaires par CRANK et HARTLEY[16], répond à cette exigence.

Le présent chapitre a pour objet la généralisation de cette définition aux solutions liquides comportant n constituants.

La description de la diffusion intrinsèque qui en résulte permet d'atteindre les mobilités atomiques.

II-1 Définition de la diffusion intrinsèque en milieu liquide.

Le référentiel fixe S^o par rapport auquel sont mesurés les flux est tel qu'à chaque instant le volume total traversant une surface qui lui est solidaire est nul. Cette condition est traduite par la relation (1-2):

$$\sum_k J_k^o \ \overline{V}_k = 0$$

Il est facile de montrer que cette condition, qui traduit l'équilibre mécanique local, implique pour être respectée, l'hypothèse d'un mouvement d'ensemble de la solution ou mouvement convectif.

En effet, selon CRANK[17], les atomes de la solution

ont le plus souvent des vitesses propres différentes (par rapport au référentiel fixe). Leurs contributions au transfert du volume à travers une surface fixe dans S^o seront donc inégales. Un mouvement global de la solution est alors nécessaire pour compenser ces différences.

Ainsi, le flux des atomes d'un type donné, mesuré dans le référentiel S^o est la somme d'un flux de diffusion intrinsèque défini dans un référentiel spécifique et d'un flux de convection.

Expérimentalement, un tel mouvement d'ensemble a pu être mis en évidence dans les liquides en étudiant une solution de macromolécules[18]. La vitesse de diffusion induite par les mouvements aléatoires lents des macromolécules est négligeable devant celle, plus rapide, des atomes de solvant.

Le mouvement du polymère mesuré par le coefficient d'interdiffusion dans le référentiel expérimental S^o est ainsi presqu'entièrement un mouvement convectif.

Ce phénomène peut s'interpréter par la redistribution permanente des volumes libres[19] créés par la migration d'un très grand nombre d'atomes de solvant par rapport au nombre des macromolécules. Un tel mécanisme est équivalent à la détente du liquide soumis à une surpression hydrostatique créée dans la région où le nombre des atomes de solvant augmente et qui donne ainsi naissance au mouvement convectif [17].

Le flux de diffusion intrinsèque d'une espèce chimique est défini par la relation:

$$J_k = C_k \, (v_k - v^*) \qquad (1\text{-}19)$$

La vitesse de référence v^* est la vitesse du "centre molaire d'espèces généralisées" définie par la relation:

$$v^{*} = \frac{\sum_{\rho} C_{\rho} \, v_{\rho}}{\sum_{\rho} C_{\rho}} \qquad (1\text{-}20)$$

Ces "espèces généralisées" comprennent les espèces chimiques et des "volumes libres" de tailles différentes présents dans un mélange liquide[20]. On fait correspondre à ces dernières "espèces généralisées" des concentrations C_{ρ} et des vitesses v_{ρ} définies par rapport au référentiel fixe du laboratoire. Dans ce référentiel de vitesse, la somme des flux d'espèces chimiques est évidemment différente de zéro:

$$\sum_{k} J_{k} \neq 0$$

Les flux de diffusion des espèces chimiques sont reliés formellement aux gradients de potentiel chimique par des relations linéaires du type:

$$J_{k} = - \sum_{j=1}^{j=n} L_{kj} \, \nabla \mu_{j} \quad , \; (k=1 \ldots n) \qquad (1\text{-}21)$$

Les coefficients L_{kj} sont appelés "coefficients phénoménologiques intrinsèques".

La loi de GIBBS-DUHEM appliquée aux phases isothermes et isobares conduit à une relation entre les n forces de diffusion:

$$\sum_{j=1}^{j=n} C_{j} \, \nabla \mu_{j} = 0 \qquad (1\text{-}22)$$

Cette dernière relation appliquée à l'équation (1-21) conduit par l'élimination de la force relative au constituant de type n à la relation:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{j=n-1} L_{kj}^{(n)} \nabla\mu_j \quad , \ (k=1...n) \qquad (1\text{-}23)$$

avec: $$L_{kj}^{(n)} = L_{kj} - \frac{C_j}{C_n} L_{kn} \qquad (1\text{-}24)$$

Les coefficients $L_{kj}^{(n)}$ sont appelés "coefficients phénoménologiques intrinsèques relatifs au solvant n".

Dans ce qui suit, et comme nous l'avons déjà signalé, le constituant n est choisi comme solvant et son indice est muet.

REMARQUE: La vitesse de production d'entropie pourrait être exprimée en fonction des flux et des gradients de potentiel chimique des "espèces généralisées". Dans le référentiel de vitesse choisi précédemment, la somme des flux d'espèces généralisées serait nulle, $\sum_{\rho} J_\rho = 0$. Mais l'hypothèse qui correspond à l'existence de plusieurs types de "volumes libres" dans un liquide, ne permet pas d'éliminer, par la relation $\sum_{\rho} J_\rho = 0$ tous les"flux de volumes libres". Il n'est donc pas possible de transposer au liquide la description phénoménologique de la diffusion dans une phase solide par mécanisme lacunaire. C'est la raison pour laquelle les seuls flux considérés dans la suite de ce travail seront des flux d'espèces chimiques indépendants.

II-2 Calcul des paramètres de la diffusion intrinsèque à partir des coefficients d'interdiffusion.

Une expérience de diffusion conduit à la détermination des coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{kj}$ dans le référentiel expérimental S^o. Notre problème consiste alors à déduire les paramètres de la diffusion intrinsèque à partir des coefficients mesurés.

II-2-1 Calcul des coefficients de diffusion intrinsèques D_{kj} - Loi de DARKEN généralisée.

La différence entre les flux d'une espèce chimique k mesurés dans les deux référentiels S^o et intrinsèque est égale à $C_k u$. Cette proposition est traduite par la relation:

$$- J_k^o = - J_k - C_k u \qquad (1\text{-}25)$$

dans laquelle J_k est le flux de diffusion intrinsèque référé à la vitesse du centre molaire d'espèce généralisée (II-§ 1).

u est une vitesse de convection définie par la relation:

$$u = v^* - v^o$$

où v^o est la vitesse de l'interface de MATANO par rapport au référentiel fixe.

La vitesse u peut être exprimée grâce à la relation (1-2). Il vient:

$$u = - \sum_{k=1}^{k=n} J_k \bar{V}_k \qquad (1\text{-}26)$$

D'autre part, les flux de diffusion J_k sont reliés aux coefficients de diffusion intrinsèques D_{kj} par une équation du même type que (1-9):

$$J_k = - \sum_{j=1}^{j=n-1} D_{kj} \nabla C_j \ , \quad (k=1...n) \qquad (1\text{-}27)$$

En utilisant les relations (1-26) et (1-27), l'équation (1-25) devient:

$$J_l^o = - \sum_{j=1}^{j=n-1} \left[\sum_{k=1}^{k=n} (\delta_{kl} - C_l \bar{V}_k) D_{kj} \right] \nabla C_j \qquad (1\text{-}28)$$

$$(l=1...n-1)$$

La comparaison des n-1 équations (1-28) avec les équations du type (1-11):

$$J_1^o = - \sum_{j=1}^{j=n-1} \tilde{D}_{1j} \nabla C_j , \quad (1=1...n-1) \qquad (1-11)$$

conduit, par identification des termes facteurs d'un même gradient de concentration, à la loi de DARKEN généralisée aux phases liquides comportant n constituants:

$$\tilde{D}_{1j} = \sum_{k=1}^{k=n} (\delta_{k1} - C_1 \bar{V}_k) D_{kj} , \quad (1,j=1...n-1) \qquad (1-29)$$

Dans le cas particulier d'un système binaire (1,2), l'équation (1-29) devient, en faisant apparaître l'indice correspondant au solvant:

$$\tilde{D}_{11}^{(2)} = (1 - C_1 \bar{V}_1) D_{11}^{(2)} - C_1 \bar{V}_2 D_{21}^{(2)} \qquad (1-30)$$

De plus, en exprimant le flux J_2 de deux manières différentes selon que l'on prend comme solvant l'élément 1 ou l'élément 2 :

$$J_2 = - D_{21}^{(2)} \nabla C_1 = - D_{22}^{(1)} \nabla C_2$$

et en tenant compte de la relation suivante:

$$\bar{V}_1 \nabla C_1 + \bar{V}_2 \nabla C_2 = 0$$

on déduit:

$$\tilde{D}_{21}^{(2)} = - D_{22}^{(1)} \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \qquad (1-31)$$

Ainsi l'expression (1-30) transformée devient:

$$D_{11}^{(2)} = C_2 \bar{V}_2 D_{11}^{(2)} + C_1 \bar{V}_1 D_{22}^{(1)} \qquad (1-32)$$

Cette dernière relation est la forme classique de l'équation de DARKEN pour un système binaire écrite avec la symbolique du traitement général, en fonction des concentrations molaires.

Pour un système comportant plus de deux constituants il n'est plus possible d'obtenir une telle forme simple.

Le formalisme présenté au paragraphe précédent, qui est basé sur l'équation de Fick généralisée, assimile les gradients de concentrations à des "forces de diffusion". Or, dans l'expression de la production d'entropie inhérente au phénomène de diffusion, les forces sont des gradients de potentiel chimique.

L'utilisation de ces dernières forces dans la description de la diffusion, présente l'avantage de permettre la séparation des paramètres traduisant la mobilité des atomes de ceux représentatifs de l'interaction chimique.

L'établissement d'une relation entre coefficients d'interdiffusion, $\tilde{D}_{kj}$ et coefficients phénoménologiques intrinsèques, L_{kj}, s'avère indispensable.

Dans ce but, et étant donné les relations (1-29), il suffit de relier D_{kj} à L_{kj}.

II-2-2 Relation entre les coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{kj}$ et les paramètres D_{kj} et L_{kj} .

Le flux de diffusion intrinsèque peut être écrit sous les deux formes suivantes:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{j=n-1} D_{kj} \nabla C_j = - \sum_{j=1}^{j=n-1} L_{kj} \nabla u_j \quad , (k=1...n)$$

Or, d'après les équations (1-12), (1-13) et (1-14) :

$$\nabla u_j = RT \sum_{i=1}^{i=n-1} \alpha_{ji} \frac{\nabla C_i}{C_i} , \qquad (1\text{-}33)$$

Il s'ensuit:

$$\sum_{j=1}^{j=n-1} D_{kj} \nabla C_j = RT \sum_{j=1}^{j=n-1} L_{kj} \sum_{i=1}^{i=n-1} \alpha_{ji} \frac{\nabla C_i}{C_i}$$

$$= RT \sum_{i=1}^{i=n-1} L_{ki} \sum_{j=1}^{j=n-1} \alpha_{ij} \frac{\nabla C_j}{C_j} = RT \sum_{j=1}^{j=n-1} \sum_{i=1}^{i=n-1} L_{ki} \alpha_{ij} \frac{\nabla C_j}{C_j}$$

soit:

$$D_{kj} = RT \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{L_{ki}}{C_j} \alpha_{ij} , \quad (k=1...n)(j=1...n-1) \qquad (1\text{-}34)$$

ou encore:

$$D_{kj} = \sum_{i=1}^{i=n-1} D^*_{ki} \frac{C_i}{C_j} \alpha_{ij} , \quad (k=1...n)(j=1...n-1) \qquad (1\text{-}35)$$

avec: $D^*_{ki} = RT \frac{L_{ki}}{C_i}$,(1-36), coefficients d'autodiffusion qui traduisent la mobilité atomique. Ceux-ci peuvent d'ailleurs être atteints directement par l'étude de la diffusion de radio-traceurs.

En utilisant l'équation (1-34) la relation(1-29)devient:

$$\tilde{D}_{lj} = \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{i=1}^{i=n-1} (\delta_{kl} - C_l \bar{V}_k) \frac{C_i}{C_j} D^*_{ki} \alpha_{ij} \qquad (1\text{-}37)$$

$(j,l=1..n-1)$

Dans le cas particulier d'un système binaire 1,2 l'équation (1-37) devient, en faisant apparaître l'indice correspondant au solvant:

$$\tilde{D}_{11}^{(2)} = \alpha_{11} \bar{V}_2 \left[C_2 D_{11}^{(2)*} - C_1 D_{21}^{(2)*} \right] \qquad (1-38)$$

Or, d'après (1-31) et (1-35):

$$D_{21}^{(2)*} = - D_{22}^{(1)*} \frac{\alpha_{22} \bar{V}_1}{\alpha_{11} \bar{V}_2} \qquad (1-39)$$

De plus: $\bar{V}_1 \nabla C_1 + \bar{V}_2 \nabla C_2 = 0$ et $\alpha_{11} \nabla C_1 + \alpha_{22} \nabla C_2 = 0$

d'après la relation de GIBBS-DUHEM.

Ces deux dernières relations conduisent à :

$$\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{22}} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}$$

Ainsi la relation (1-39) peut se réduire à:

$$D_{21}^{(2)*} = - D_{22}^{(1)*}$$

et l'équation (1-38) devient alors:

$$\tilde{D}_{11}^{(2)} = \tilde{D}_{22}^{(1)} = \tilde{D} = \alpha_{11} \bar{V}_2 \left[C_2 D_{11}^{(2)*} + C_1 D_{22}^{(1)*} \right] \qquad (1-40)$$

qui est la relation classique de DARKEN-DEHLINGER écrite avec la symbolique du traitement général en fonction des concentrations molaires.

Les coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{ij}$ accessibles expérimentalement peuvent conduire, par application des relations (1-37), aux mobilités $D_{ki}^{*(n)}$.

Cependant, comme nous allons le montrer, la variance v du système d'équations (1-37) dans le calcul des coefficients $D_{ki}^{*(n)}$ est positive et égale à l'unité, quel que soit le nombre des constituants:

le nombre de coefficients $D_{ki}^{*(n)}$ est n (n-1)

le nombre de relations du type (1-37) est $(n-1)^2$

le nombre de relations résultant de la relation de réciprocité d'ONSAGER est (n-2)

d'où la variance:

$$v = n(n-1) - \left[(n-1)^2 + (n-2)\right] = 1$$

Cette variance positive résulte de l'absence de relation entre les flux de diffusion des espèces chimiques.

Ce résultat nous oblige à adopter une procédure de calcul approché. Nous supposerons par conséquent que les coefficients de diffusion intrinsèques définis par l'équation (1-21) et reliés aux mobilités par $L_{ki} = C_i \frac{D_{ki}^*}{RT}$, tels que $k \neq i$, sont négligeables. Nous calculerons dans ces conditions la nouvelle variance.

La relation (1-24) peut être réétablie en termes de mobilités. Elle devient:

$$D_{ki}^{*(n)} = D_{ki}^* - D_{kn}^* \qquad (1\text{-}4I)$$

et qui, pour k=n devient à son tour:

$$D_{ni}^{*(n)} = D_{ni}^* - D_{nn}^* = - D_{nn}^* \qquad (1\text{-}42)$$

étant donné l'approximation précédente et le fait que i ne peut prendre la valeur n.

Ainsi le nombre de coefficients $D_{ki}^{*(n)}$ à déterminer est (n-1) + 1, ce qui correspond au nombre de termes diagonaux dont

D^{*}_{nn} qui permet de définir les coefficients $D^{*(n)}_{ni}$ quel que soit i d'après la relation (1-42).

Le nombre de relations est égal à $(n-1)^2$. Ainsi, la nouvelle variance est:

$$v = (n-1) + 1 - (n-1)^2 = 3\ n-n^2-1$$

qui pour n > 2 est toujours négative.

II-3 Formalisme simplifié de la diffusion intrinsèque

L'hypothèse précédemment énoncée, et qui consiste à négliger les mobilités D^{*}_{ki} pour $k \neq i$, a déjà été utilisée par ZIEBOLD et COOPER [21] lors d'une application à la diffusion dans les alliages ternaires solides. En effet, ces auteurs ont utilisé le modèle décrit par LE CLAIRE[22] basé sur différents mécanismes possibles de la diffusion dans les solides cristallins: dans ce schéma, le flux de diffusion intrinsèque d'un atome est le produit de sa mobilité (fonction de la présence des divers constituants de la solution) et de son gradient de potentiel chimique.

Cette description générale peut être également admise dans les solutions liquides.

Dans ces conditions, les relations (1-35) et (1-37) deviennent, en faisant apparaître l'indice correspondant au solvant:

$$D^{(n)}_{kj} = \sum_{i=1}^{i=n-1} \left(\delta_{ki}\, D^{*}_{ki} - \delta_{kn}\, D^{*}_{kn} \right) \frac{C_i}{C_j}\, \alpha_{ij} \qquad (1\text{-}43)$$

$(k=1\ldots n)$

$(j=1\ldots n-1)$

$$\tilde{D}^{(n)}_{lj} = \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{i=1}^{i=n-1} (\delta_{kl} - C_l\, \bar{V}_k)(\delta_{ki}\, D^{*}_{ki} - \delta_{kn} D^{*}_{kn})\frac{C_i}{C_j}\, \alpha_{ij} \qquad (1\text{-}44)$$

$(j,l=1\ldots n-1)$

Un tel traitement, qui peut être entièrement justifié dans le cas de solutions diluées où les couplages sont faibles, a évidemment l'avantage pratique de réduire le nombre des coefficients d'autodiffusion les rendant alors calculables à partir des valeurs expérimentales des coefficients d'interdiffusion: ainsi, dans le cas d'un système ternaire, les six coefficients d'autodiffusion peuvent être réduits à trois les rendant alors calculables à partir des valeurs des quatre coefficients d'interdiffusion. Mais l'hypothèse d'un couplage nul entre les flux de diffusion intrinsèque dans les alliages concentrés solides ou liquides demeure néanmoins sans justification expérimentale.

Le chapitre suivant est consacré à la détermination expérimentale des coefficients d'interdiffusion des alliages ternaires liquides Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb.

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE ET MESURE DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION DANS LES ALLIAGES LIQUIDES Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb

I- PRINCIPES GENERAUX ET APPROXIMATIONS

Le principe de la détermination des coefficients d'interdiffusion repose en général sur l'exploitation d'une courbe "concentration-distance" obtenue à un instant donné dans un couple de diffusion. Il est nécessaire pour cela de résoudre l'équation de la deuxième loi de FICK[6] pour des conditions aux limites simples, réalisées dans ce couple de diffusion[23] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_i^o$$

où C_i est la concentration molaire du constituant i en nombre de moles par unité de volume, $\vec{J}_i^o$ est le flux de transport du constituant i et t le temps.

Quand les coefficients d'interdiffusion sont indépendants des concentrations il est classique d'obtenir une solution analytique[24][25] : c'est le cas de l'autodiffusion en général et de l'interdiffusion dans les alliages dilués. Dans les expériences de diffusion chimique effectuées dans un large domaine de concentration, les atomes se déplacent dans un champ de forces variable et les coefficients d'interdiffusion sont fonction des concentrations. Ces coefficients sont alors obtenus par l'application de la méthode classique de BOLTZMAN-MATANO[26][27].

De plus, les volumes partiels des constituants peuvent varier sensiblement avec la concentration. Ceci entraîne une variation du volume de l'échantillon soumis au processus de diffusion. Le traitement de BOLTZMAN-MATANO est cependant encore applicable comme l'a montré PRAGER[28][29].

Dans la plupart des études de diffusion concernant les systèmes binaires ou ternaires concentrés, les volumes partiels des constituants sont supposés non seulement indépendants de la concentration (loi de VEGARD), mais encore égaux. Cette dernière approximation n'est pas justifiée si les volumes atomiques des corps purs constituants sont notablement différents.

Dans l'étude de la diffusion en solutions solides de substitution concentrées et désordonnées, les volumes des corps purs sont en général voisins (règle de HUME-ROTHERY) et l'approximation précédente est alors licite. Par contre, la condition de miscibilité totale des alliages liquides, moins restrictive que celle qui prévaut dans les solutions solides, nous oblige à tenir compte dans le cas des alliages concentrés des différences de volume des corps purs constituants.Ainsi, dans ce qui suit, nous éliminerons l'hypothèse de l'égalité des volumes atomiques tout en conservant l'approximation de la loi de VEGARD. Dans ces conditions, le volume total de l'échantillon demeure constant et le référentiel de vitesse lié au laboratoire demeure alors confondu avec l'interface de MATANO.

Il convient toutefois de remarquer que, dans l'étude des solutions diluées, l'effet de l'inégalité des volumes atomiques des corps purs sur les valeurs numériques des coefficients d'interdiffusion reste négligeable.

Dans les expériences de diffusion en phase liquide,les couples sont réalisés sous la forme de tubes capillaires dans le but d'éviter les courants de convection et de limiter la diffusion à un phénomène unidirectionnel. Les profils de concentration résultant de la diffusion sont classiquement établis par trempe et analyse chimique. Cependant, les profils de concentration ainsi obtenus peuvent ne pas traduire fidèlement ceux qui préexistaient à l'état liquide: en effet, la trempe est souvent accompagnée de ségrégations et de mouvements de convection provoqués par des inversions locales de densité. De plus, il est nécessaire dans ce cas d'introduire une correction due à la variation de volume lors de la solidification de l'alliage.

Ces inconvénients, qui réduisent la précision des mesures, peuvent être supprimés par l'emploi d'une technique de sectionnement à l'état liquide.

II- METHODE DU "RESERVOIR-CAPILLAIRE" AVEC SECTIONNEMENT A L'ETAT LIQUIDE. APPLICATION AUX ALLIAGES BINAIRES DILUES Sn-Ag et Sn-Sb [30][31].

II-1- Méthode expérimentale

Dans la méthode classique du "réservoir-capillaire"[32][33] le couple de diffusion est constitué d'une colonne d'alliage liquide incluse dans un capillaire et mise en communication, à température constante, avec un bain d'alliage de composition différente et invariante. L'originalité de la méthode qui est développée ici réside dans l'utilisation d'un capillaire permettant un découpage en tronçons élémentaires de la colonne métallique liquide.

La cellule de mesure en graphite est représentée sur le cliché 1 . Elle permet de réaliser un ou plusieurs capillaires par empilement de tronçons élémentaires coaxiaux (position a). Un dispositif externe permet d'effectuer le tronçonnage de la veine liquide à l'expiration du temps de recuit de diffusion (position b).

Le graphite utilisé possède un grain très fin autorisant un usinage de grande précision indispensable pour obtenir un assemblage rigoureux des éléments capillaires. Ce matériau facilite le remplissage des tubes capillaires qui est effectué par immersion de ceux-ci dans un bain, puis admission d'une surpression gazeuse: cette opération, difficile à réaliser avec des capillaires en silice vitreuse ou en alumine, ne pose plus aucun problème avec le graphite dont la porosité permet l'évacuation des bulles de gaz résiduelles.

La disposition des divers éléments du montage est

schématisée sur la figure 2. Le four tubulaire utilisé permet de réaliser un profil thermique qui autorise tout à la fois le brassage du bain de diffusion par inversion de densité et l'absence de convection dans le capillaire.

La technique des radiotraceurs a été utilisée (Sb^{*} 124, Ag^{*} 110). Les alliages ayant subi une ségrégation après remplissage et refroidissement sont soumis au préalable à un recuit d'homogénéisation. Le recuit de diffusion démarre par immersion du capillaire dans le bain de diffusion. A l'issue du maintien isotherme, la colonne liquide est sectionnée dans le bain même et les tronçons ainsi récupérés sont ensuite analysés par spectrométrie γ.

II-2- Résultats

II-2-1 Autodiffusion de l'étain liquide

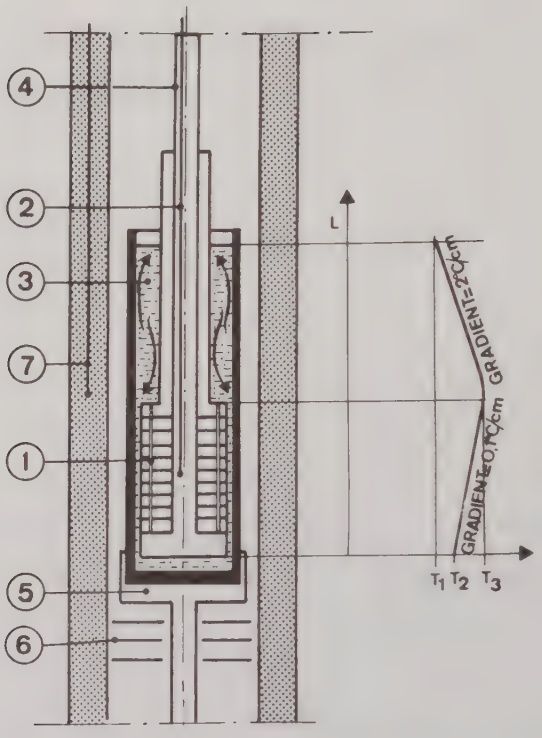
Des expériences préalables sur l'étain liquide dont le coefficient d'autodiffusion est connu[34] ont permis d'éprouver la méthode.

L'emploi de différents diamètres de capillaires n'a pas affecté de manière sensible les valeurs du coefficient d'autodiffusion. En considérant que le gradient de température imposé élimine les effets de convection, il faut conclure de ce résultat que "l'effet de paroi" éventuel mentionné dans certaines études[35] est, dans notre cas, négligeable.

II-2-2 Interdiffusion de l'argent dans l'alliage liquide Sn-0,2 at.% Ag à diverses températures.

La figure 3 représente des profils de concentration types obtenus dans cet alliage par la méthode décrite précédemment. La figure 4 représente l'ajustement des points expérimentaux à l'aide de la fonction inverse: erf $\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)$ [36], où z est la distance et t la durée du recuit de diffusion. La précision

Fig.1- Cellule de diffusion.
a) diffusion b) sectionnement



1) capillaire, 2) TC de mesure, 3) bain, 4) tige de commande, 5) support, 6) écrans, 7) TC de régulation.

Fig.2- Schéma de montage

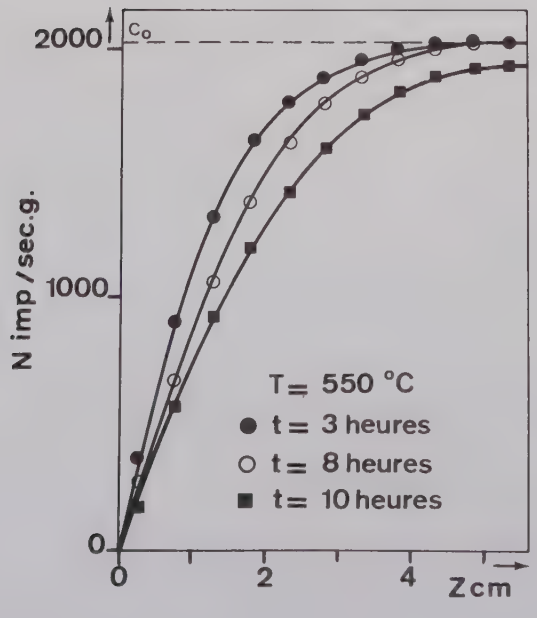


Fig.3- Profils de concentration types obtenus après diffusion.

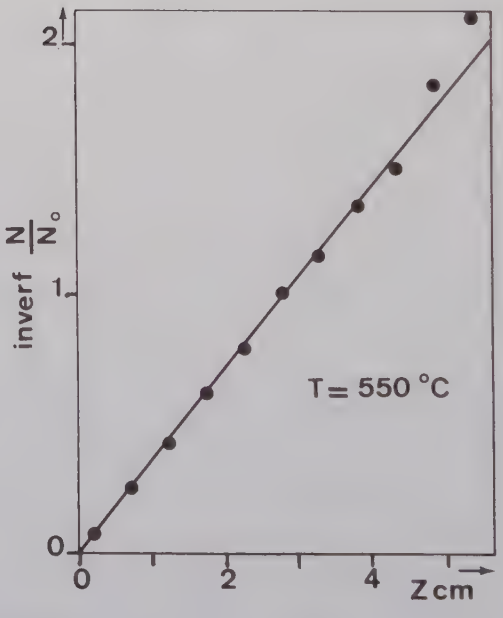


Fig.4- Fonction erreur, solution de l'équation de FICK.

de cet ajustement est satisfaisante (facteur de corrélation meilleur que $\pm$ 0,95).

Le tableau I présente les diverses valeurs des coefficients d'interdiffusion obtenues.

N°	T °C	t h	$\tilde{D}$	$\tilde{D}$ corrigé	Observations
			$\times 10^5 . cm^2 . s^{-2}$		
1	550°	3	8,1	6,1	
2	"	4	8,8	"	valeurs
3	"	6	7,1	"	
4	"	7	6,8	"	corrigées
5	"	8	6,3		
6	"	8	6,7		
7	"	10	6,3	6,3	
8	450	3,50	7,6	5,0	valeurs
9	"	4	7,1	"	
10	"	8	5,05	5,05	corrigées
11	350	8	3,8	3,8	
12	250	8	2,6	2,6	

TABLEAU I

Dans nos expériences, la condition limite imposant l'invariance de la concentration de l'alliage à l'extrémité fermée du tube capillaire est respectée pour des durées de recuit de dif-

fusion inférieures ou égales à 8 heures. Malgré le respect de cette condition, le tableau I fait apparaître une décroissance des valeurs des coefficients d'interdiffusion quand le temps de diffusion augmente pour une même température. Cet effet, déjà constaté par RASTAS et KWALO [37], résulte de la perturbation initiale provoquée par le brassage de l'alliage à l'embouchure du capillaire au moment de l'immersion et dont l'influence sur $\tilde{D}$ est d'autant moins marquée que la durée du recuit est grande. Par application d'un traitement mathématique [38], il est possible de calculer la valeur réelle de $\tilde{D}$ à partir de ces variations avec le temps. Les valeurs obtenues, en bon accord avec celles mesurées pour des temps de recuit suffisamment longs, figurent également dans le tableau I.

Ces résultats conduisent à une représentation de $\tilde{D}_{Sn-Ag}$ en fonction de la température suivant la forme classique d'une loi d'ARRHENIUS (fig.5):

$$\tilde{D}_{Sn-Ag} = 2,8 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{-2500}{RT}\right] \qquad (2-1)$$

Nos résultats sont comparés, sur la figure 5, à ceux de SWALIN [39], DAVIS [40] et ROBERTS-AUSTEN [32]. La valeur de l'énergie d'activation (-2500 cal/at.g) est en bon accord avec les résultats de DAVIS. La différence observée sur le facteur $\tilde{D}_o$ provient vraisemblablement de l'amélioration apportée par notre technique de mesure. Par contre, les résultats obtenus par SWALIN à l'issue d'une exploitation simplifiée de la méthode classique du "réservoir-capillaire" [32], sont divergents: l'écart constaté pourrait s'expliquer par l'absence, dans l'exploitation de ses expériences, d'un certain nombre de corrections.

Par ailleurs, le résultat partiel de ROBERTS-AUSTEN recoupe assez bien nos propres valeurs.

II-2-3 Interdiffusion de l'antimoine dans l'alliage liquide de Sn-0,2 at.% Sb.

Les coefficients d'interdiffusion des alliages Sn-Sb dilués, ont été déterminés à deux températures. Les résultats étant en bon accord avec ceux de NIWA[41] peuvent être représentés par l'expression due à cet auteur:

$$\tilde{D}_{Sn-Sb} = 3,3 \times 10^{4} \exp\left[\frac{-2800}{RT}\right] \qquad (2-2)$$

Malgré l'amélioration sensible apportée par la technique de prélèvement à l'état liquide, la précision de la méthode du "réservoir-capillaire" demeure tributaire de la réalisation plus ou moins parfaite des conditions aux limites théoriques et notamment de celle qui impose une concentration à l'embouchure du capillaire constante et égale à celle du bain de diffusion. Toutefois, cet inconvénient demeure léger au regard des avantages de simplicité de la méthode qui s'avère particulièrement bien adaptée à la détermination des coefficients d'interdiffusion dans les alliages dilués.

III- METHODE DU CAPILLAIRE "SEMI-INFINI" A SECTIONNEMENT. APPLICATION AUX ALLIAGES BINAIRES CONCENTRES Sn-Ag et Sn-Sb[30][31]

III-1 Méthode expérimentale

Dans les alliages concentrés, les coefficients d'interdiffusion varient avec la concentration et, dans ces conditions, la méthode décrite précédemment n'est plus adaptée à leur détermination.

La réalisation d'un couple de diffusion constitué par la jonction de deux colonnes d'alliages liquides de compositions différentes, permet, dans le cas des alliages concentrés, d'atteindre les coefficients d'interdiffusion pour toute concentration dans ce couple (méthode de BOLTZMAN-MATANO).

L'introduction des conditions aux limites correspondant à un tel couple de diffusion dans l'équation de la deuxième loi de FICK, conduit à l'expression du coefficient d'interdiffusion:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c^{-\infty}}^{c} z\,dc}{\left(\frac{dc}{dz}\right)_c} \qquad (2\text{-}3)$$

La position de l'interface de MATANO prise comme origine des distances est définie par la relation:

$$\int_{c^{-\infty}}^{c^{+\infty}} z\,dc = 0 \qquad (2\text{-}4)$$

où $c^{-\infty}$ et $c^{+\infty}$ sont les concentrations molaires aux deux extrémités du couple de diffusion, t est le temps de diffusion et z la distance.

Lorsque le volume de mélange de l'alliage est négligeable (loi de VEGARD), ce qui est pratiquement toujours vrai, l'interface de MATANO est fixe et demeure confondue avec le plan de jonction du couple de diffusion.

La cellule de mesure est du type à sectionnement. Réalisée en graphite, elle est constituée de deux tubes capillaires formés par un empilement de tronçons élémentaires (fig.6). Ces capillaires peuvent être amenés de la position a "capillaires isolés" à une position b "capillaires communicants" à l'instant initial du recuit de diffusion.

La cellule est placée verticalement dans un four qui permet d'établir un faible gradient thermique positif destiné à éviter tout mouvement de convection.

La durée du recuit est limitée afin de satisfaire les conditions aux limites. A l'issue de ce recuit une commande externe permet de tronçonner la veine liquide (fig.6, position c). Les prélèvements ainsi obtenus sont ensuite analysés par spec-

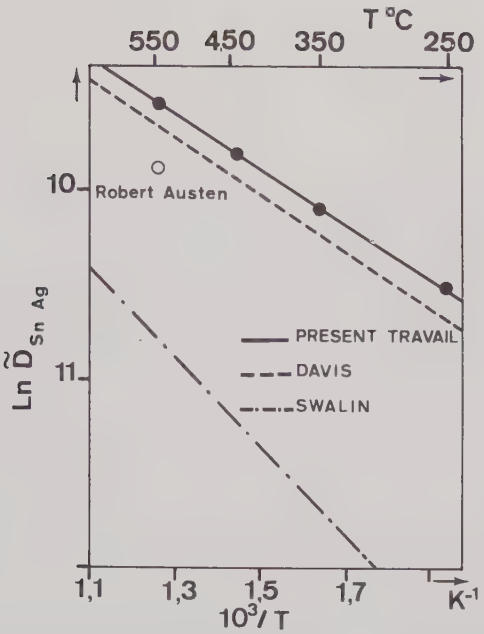


Fig.5- Influence de la température sur $\tilde{D}_{Sn-Ag}$

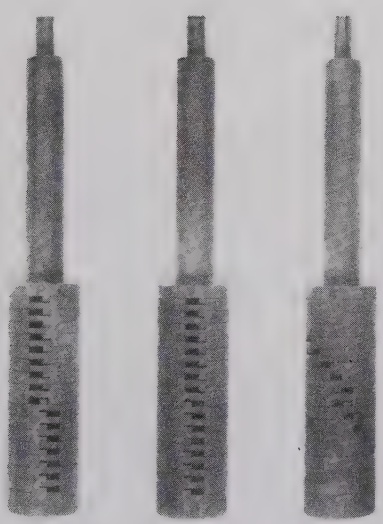


Fig.6- Cellule de diffusion à capillaires coaxiaux:

a) homogénéisation
b) diffusion
c) sectionnement

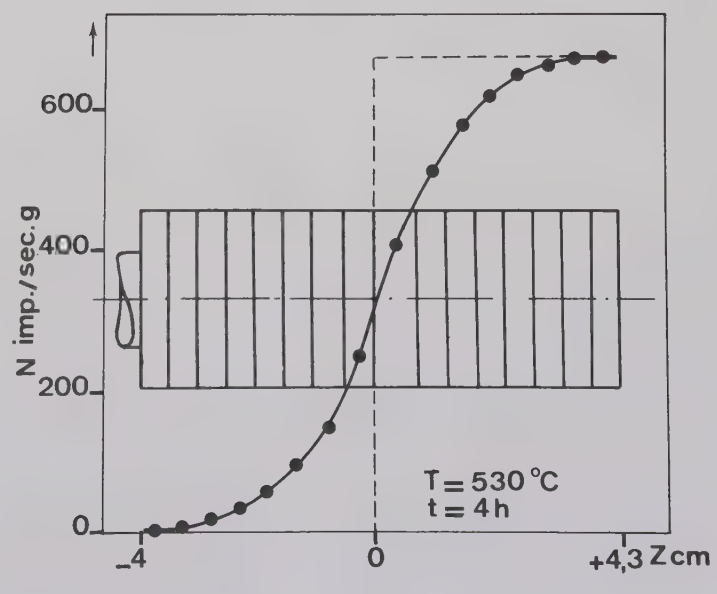


Fig.7- Profil de concentration type obtenu après diffusion.

trométrie γ pour établir le profil de concentration X (z),concentration exprimée en fraction atomique. La figure 7 représente un profil de concentration type obtenu par cette méthode.

III-2 Résultats

L'équation de MATANO, qui fait intervenir des concentrations exprimées en nombre de moles par unité de volume, exigerait dans son application une conversion des fractions atomiques X_i en concentrations molaires C_i à l'aide de la relation:

$$X_i = C_i V_M$$

V_M : volume molaire.

Il demeure néanmoins possible d'exploiter directement les profils de concentration exprimés en fractions atomiques: en admettant que les volumes partiels des constituants sont à la fois constants et égaux, nous obtenons, dans le cas général, des coefficients d'interdiffusion approchés $\tilde{D}'$. Un calcul élémentaire permet ensuite de déduire $\tilde{D}$ de $\tilde{D}'$ sans qu'il soit nécessaire de convertir les fractions atomiques en concentrations molaires.

En effet, pour une fraction atomique X_1, le flux de diffusion mesuré par la méthode de BOLTZMAN-MATANO est de la forme* :

$$J_1^{o\prime} = C'_1 v_1 = - D'_1 \frac{1}{V_o} \nabla X_1$$

avec $C'_1 = \frac{X_1}{V_o}$ (V_o est le volume molaire unique et v_1 la vitesse de l'espèce 1 par rapport au référentiel fixe).

*"L'interface de MATANO" définie à partir des profils de concentration exprimés en fractions atomiques est distincte de celle déduite des profils exprimés en concentrations molaires. On ne peut alors écrire la relation classique entre les flux $J_1^{'o}$ et $J_2^{'o}$ (1-2) ce qui entraîne la non-unicité du coefficient $\tilde{D}'$ qui doit être indicé.

Ainsi:

$$\frac{C'_1}{C_1} = \frac{V_M}{V_o} = \frac{\tilde{D}'_1}{\tilde{D}} \cdot \frac{1}{V_o} \cdot \frac{\nabla X_1}{\nabla C_1} \quad \text{soit} \quad \tilde{D} = \tilde{D}'_1 \cdot \frac{1}{V_M} \cdot \frac{\nabla X_1}{\nabla C_1} \qquad (2\text{-}5)$$

De plus: $dX_1 = V_M \, d\,C_1 + C_1 \, d\,V_M$

et : $d\,V_M = V_1^o \, dX_1 + V_2^o \, dX_2 = (V_1^o - V_2^o)\, dX_1$

Après substitution il résulte:

$$\frac{\nabla X_1}{\nabla C_1} = \frac{V_M^2}{V_2^o}$$

et l'équation (2-5) devient:

$$\tilde{D} = \frac{V_M}{V_2^o} \tilde{D}'_1 = \frac{1}{V_2^o} \tilde{D}'_1 \left[X_1 (V_1^o - V_2^o) + V_2^o \right]$$

De même, pour le constituant 2 nous obtenons:

$$\tilde{D} = \frac{V_M}{V_1^o} \tilde{D}'_2 = \frac{1}{V_1^o} \tilde{D}_2 \left[X_2 (V_2^o - V_1^o) + V_1^o \right]$$

Il résulte de ces relations que:

$$\frac{\tilde{D}'_1}{\tilde{D}'_2} = \frac{V_2^o}{V_1^o}$$

On peut remarquer que $\tilde{D}$ est d'autant plus proche de $\tilde{D}'_1$ que l'alliage est plus dilué en l'élément 1.

Les tableaux II et III rassemblent les valeurs des coefficients d'interdiffusion des systèmes Sn-Ag et Sn-Sb ainsi déterminées.Les volumes atomiques à T = 530°C prennent les valeurs suivantes:

V^o_{Ag} = 11,20 $cm^3/At.g$ V^o_{Sb} = 18,59 $cm^3/At.g$

V^o_{Sn} = 17,58 $cm^3/At.g$

N°	X_{Ag} at.	V_M $cm^3.at^{-1}$	C_{Ag} $at.cm^{-3}$	$\tilde{D}'_{Ag}$ $\times 10^5.cm^2.s^{-1}$	$\tilde{D}_{Sn-Ag}$ $\times 10^5.cm^2.s^{-1}$
1	0,002	17,57	$1,14.10^{-4}$	5,91	5,90
2	0,01	17,52	$5,71.10^{-4}$	5,88	5,86
3	0,062	17,18	$3,61.10^{-3}$	5,52	5,39
4	0,149	16,63	$8,96.10^{-3}$	4,88	4,61
5	0,201	16,30	$1,23.10^{-2}$	2,10	1,94
6	0,310	15,60	$2,00.10^{-2}$	4,36	3,87
7	0,494	14,43	$3,42.10^{-2}$	4,92	4,04

TABLEAU II

N°	X_{Sb} at.	V_M $cm^3.at^{-1}$	C_{Sb} $at.cm^{-3}$	$\tilde{D}'_{Sb}$ $\times 10^5.cm^2.s^{-1}$	$\tilde{D}_{Sn-Sb}$ $\times 10^5.cm^2.s^{-1}$
(41)	0,002	17,58	$5,69.10^{-5}$	5,67	5,67
1	0,010	17,59	$5,68.10^{-4}$	5,86	5,86
2	0,069	17,65	$3,91.10^{-3}$	6,43	6,46
3	0,150	17,73	$8,46.10^{-3}$	7,06	7,12
4	0,298	17,88	$1,67.10^{-2}$	8,66	8,81
5	0,350	17,93	$1,95.10^{-2}$	10,80	11,01
6	0,400	17,98	$2,22.10^{-2}$	7,31	7,48
7	0,501	18,09	$2,77.10^{-2}$	5,20	5,35

TABLEAU III

La comparaison des valeurs de $\tilde{D}'_1$ et de $\tilde{D}$ montre que l'effet de volume relativement faible dans le système Sn-Sb ne peut être négligé dans les alliages Sn-Ag concentrés. Les coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}$ sont représentés en fonction des concentrations sur les figures 16-a et 17-a (chap.III-1).

IV- MESURE DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION DANS LES ALLIAGES TERNAIRES Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb LIQUIDES A 530°C.

IV-1 PRINCIPE

La diffusion dans les alliages ternaires peut être décrite au moyen de quatre coefficients d'interdiffusion définis par la relation (1-11).

Une expérience de diffusion dans un alliage ternaire conduit à l'établissement des profils de concentration de deux constituants. Ces courbes "concentration -distance", fonction du temps de diffusion, sont solutions des équations de la deuxième loi de Fick généralisée, appliquées au système ternaire du type 1,2,3 où 3 est choisi comme solvant:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\tilde{D}_{11}\frac{\partial C_1}{\partial z} + \tilde{D}_{12}\frac{\partial C_2}{\partial z}\right]$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\tilde{D}_{21}\frac{\partial C_1}{\partial z} + \tilde{D}_{22}\frac{\partial C_2}{\partial z}\right] \qquad (2\text{-}6)$$

La détermination pour toute concentration des quatre coefficients d'interdiffusion à partir de ce système d'équations différentielles est possible en utilisant la méthode incrémentale[42] mais son application conduit à des résultats relativement peu précis. Une détermination plus sûre de ces quatre paramètres peut être envisagée grâce à deux équations supplémentaires, du même type, définies en des points discrets des profils de concentration et correspondant à l'intersection des chemins de diffusion obtenus pour deux couples différents[43]. On rappelle que le chemin de diffusion est la courbe décrite dans le

triangle des compositions par toutes les concentrations obtenues en cours de diffusion.

Le fait qu'en général les coefficients d'interdiffusion varient avec la concentration, impose l'utilisation de la méthode de BOLTZMAN-MATANO généralisée aux systèmes ternaires[44] qui conduit aux équations suivantes, écrites pour le constituant 1 au point d'intersection de deux chemins de diffusion:

$$-\frac{1}{2t}\int_{C_1^{+\infty}}^{\bar{C}_1} z\, d\, C_1\,{}_{(A)} = \left[\tilde{D}_{11}\left(\frac{dC_1}{dz}\right)_{(A)} + \tilde{D}_{12}\left(\frac{dC_2}{dz}\right)_{(A)}\right]_{\bar{C}_1}$$

$$-\frac{1}{2t}\int_{C_1^{+\infty}}^{\bar{C}_1} z\, d\, C_1\,{}_{(B)} = \left[\tilde{D}_{11}\left(\frac{dC_1}{dz}\right)_{(B)} + \tilde{D}_{12}\left(\frac{dC_2}{dz}\right)_{(B)}\right]_{\bar{C}_1} \qquad (2\text{-}7)$$

$\bar{C}_1$ est la concentration de l'espèce 1 à l'intersection des chemins de diffusion correspondant aux couples A et B. $C_1^{+\infty}$ est la concentration du constituant 1 pour $z = +\infty$. Des équations symétriques peuvent être écrites pour le constituant 2.

L'origine des distances est située sur l'interface de MATANO définie par une des relations suivantes:

$$\int_{C_1^{+\infty}}^{C_1^{-\infty}} z\, d\, C_1 = \int_{C_2^{+\infty}}^{C_2^{-\infty}} z\, d\, C_2 = 0$$

GUY et Coll.[45] ont démontré l'unicité de l'interface de MATANO dans un couple de diffusion ternaire qui peut donc être déterminé à partir de l'un quelconque des profils de concentration.

IV-2 TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'appareillage utilisé est voisin de celui décrit dans l'étude des alliages binaires concentrés. Une amélioration pra-

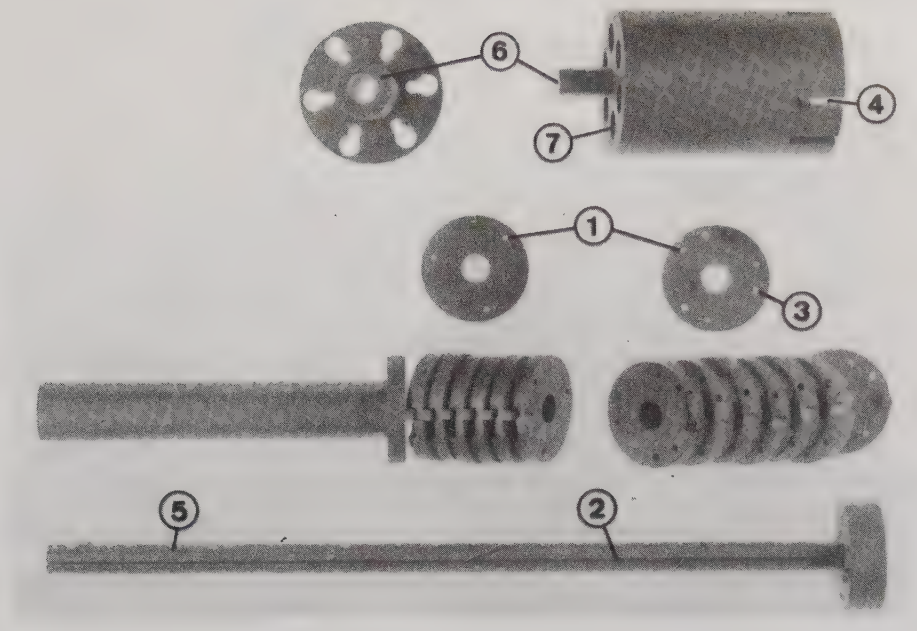
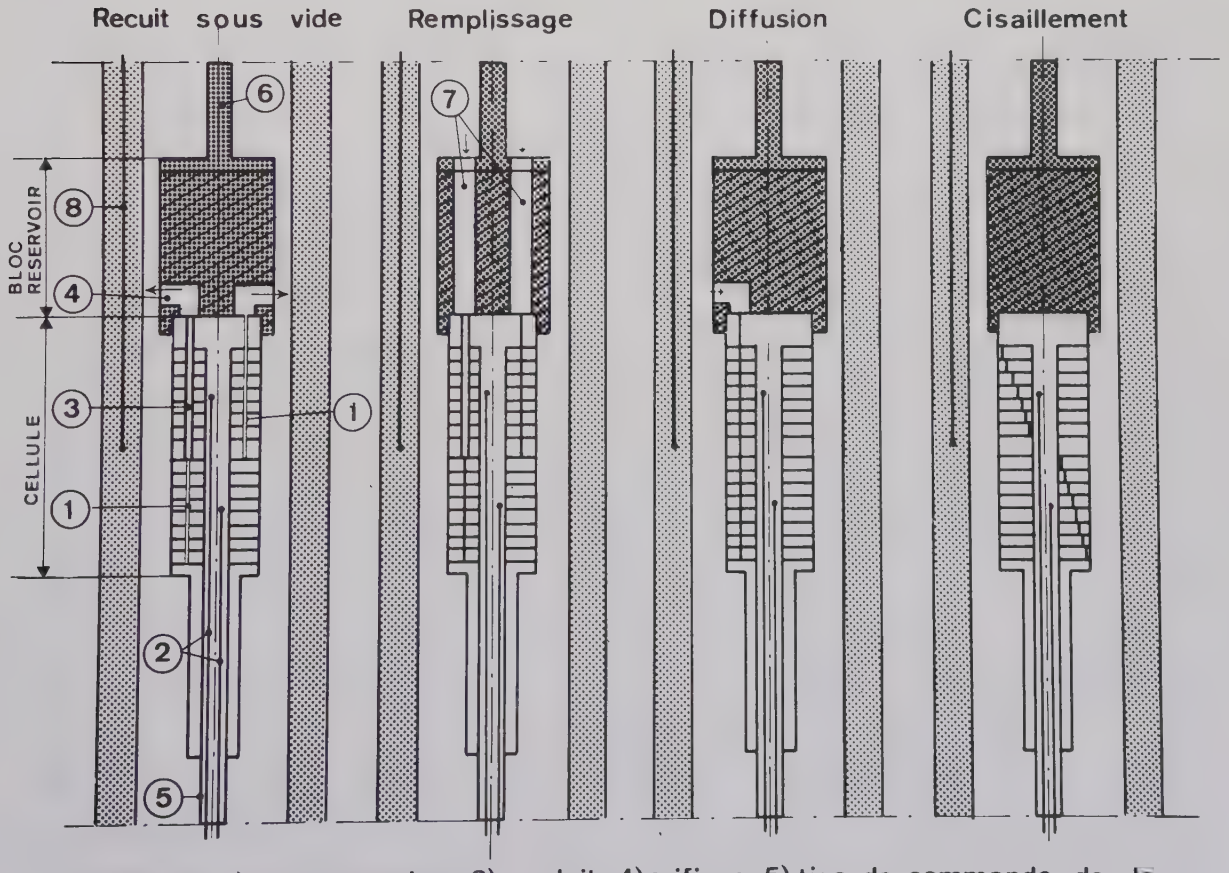


Fig.8- Cellule de diffusion améliorée: détails du montage.



1) capillaire , 2) thermocouples , 3) conduit , 4) orifices , 5) tige de commande de la cellule , 6) tige de commande du bloc réservoir , 7) réservoir , 8) thermocouple de régulation.

Fig.9- Cellule de diffusion améliorée: phases opératoires.

tique , consistant en l'adjonction à la cellule de diffusion d'un barillet de remplissage a permis de réduire notablement le temps nécessaire à l'exécution des expériences tout en réduisant les sources d'erreurs, principalement celle due à l'incertitude sur la bonne homogénéité des alliages constituant le couple. Le cliché 8 montre ce nouveau type de cellule et la figure 9 schématise les différentes phases de son utilisation.

Le barillet, placé sur la cellule modifiée, est garni de six alliages différents nécessaires à la constitution de trois couples de diffusion (dont un seul est représenté sur la figure 9). L'ensemble est recuit à 1000°C sous vide secondaire afin de dégazer les masses de graphite et d'homogénéiser les alliages. L'admission d'une surpression d'argon permet un remplissage complet des capillaires. La mise en coïncidence des capillaires est effectuée lorsque la température choisie pour le recuit de diffusion est atteinte. Le prélèvement des échantillons est effectué comme il a été décrit précédemment.

Deux séries d'expériences ont été faites dans les alliages Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb liquides à 530°C.

Afin d'exploiter les équations du type (2-7), les couples de diffusion ont été choisis de telle sorte que les chemins de diffusion qui en résultent se coupent. Les concentrations des deux solutés sont déterminées dans chaque échantillon par spectrométrie γ et traitement numérique des données en calculateur.

IV-3 RESULTATS

Les figures 10 et 11 représentent les courbes concentration-distance expérimentales exprimées en fraction atomiques. Les figures 12 et 13 représentent les chemins de diffusion correspondant à ces deux séries de mesures dans les deux systèmes étudiés.

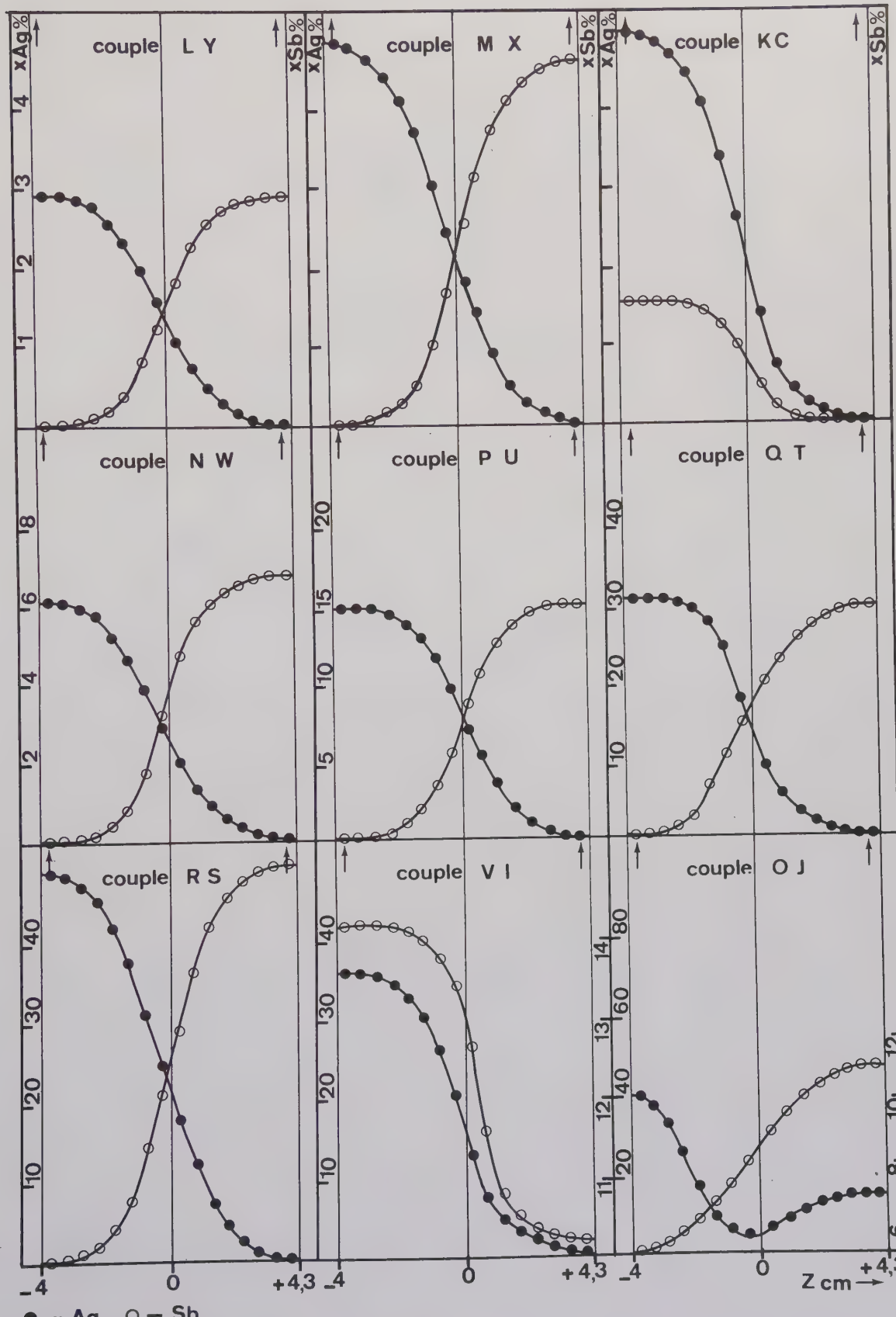


Fig.10- Système Sn-Ag-Sb: courbes concentration-distance expérimentales obtenues à 530°C.

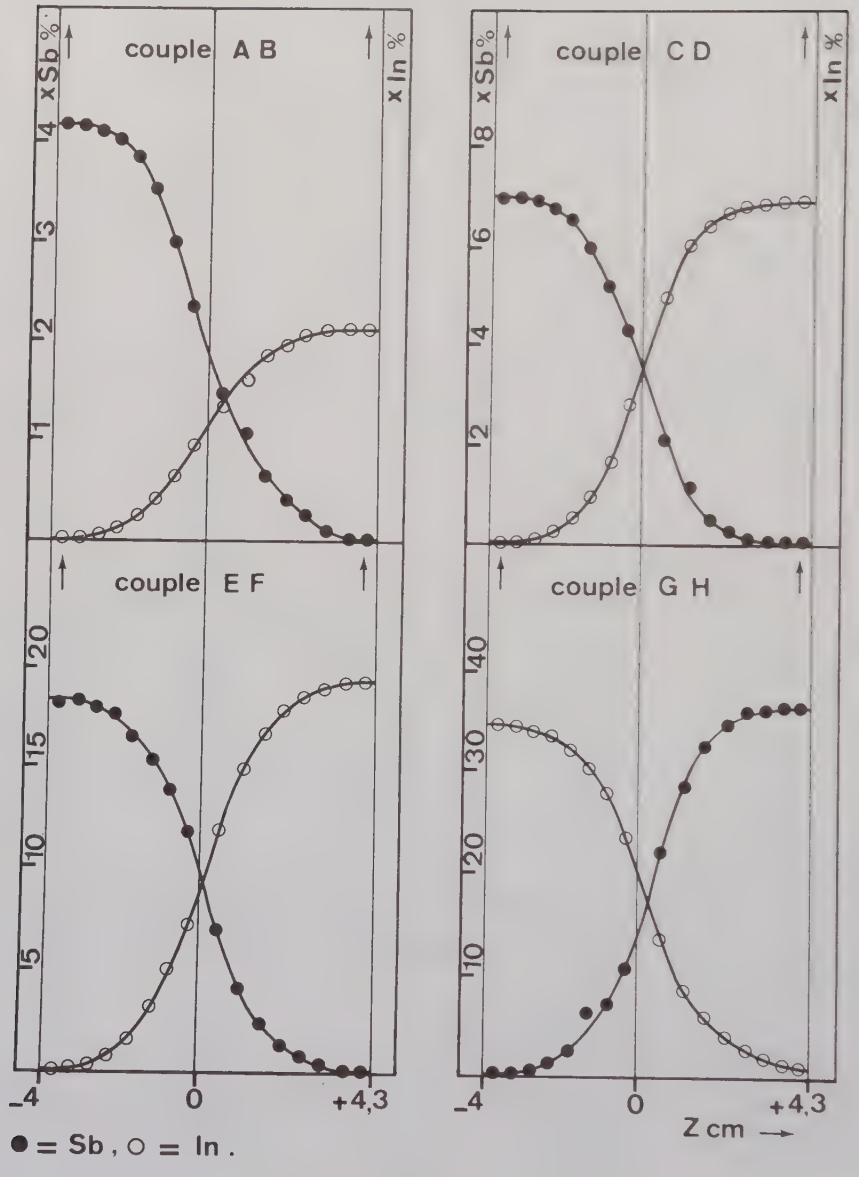


Fig.11- Système Sn-In-Sb: courbes concentration-distance expérimentales obtenues à 530°C.

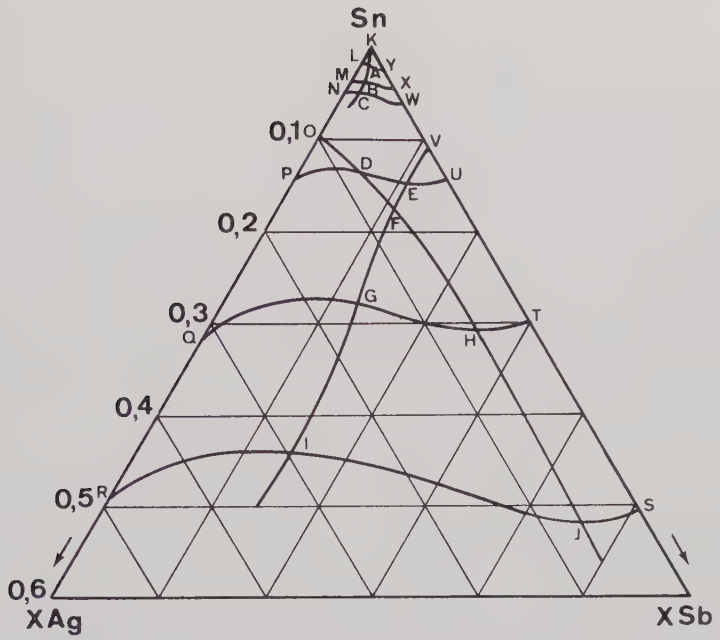


Fig.12- Système Sn-Ag-Sb: chemins de diffusion obtenus à 530°C.

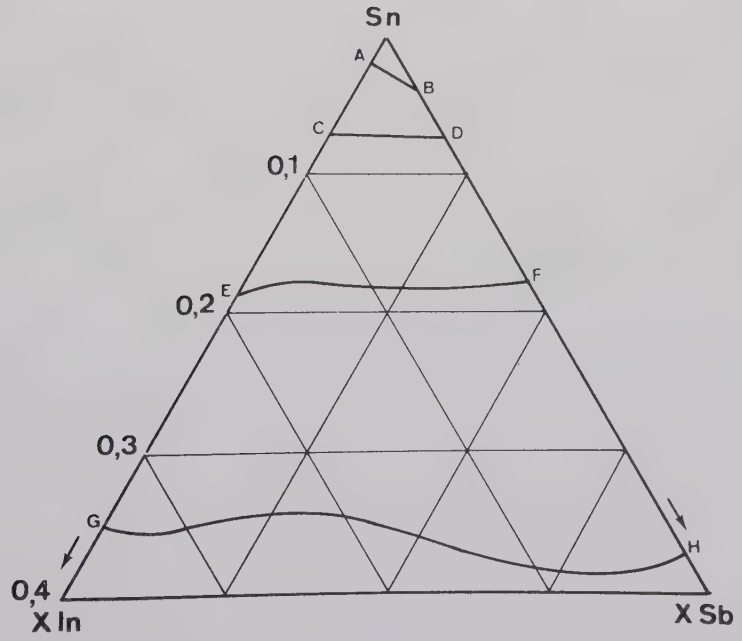


Fig.13- Système Sn-In-Sb: chemin de diffusion obtenus à 530°C.

IV-3-1 Système Sn-Ag-Sb

Le calcul des coefficients d'interdiffusion dans le système Sn-Ag-Sb a été effectué par la méthode de BOLTZMAN-MATANO appliquée aux courbes concentration-distance exprimées en fractions atomiques. Les coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{jk}$ ainsi obtenus ne sont qu'approchés car les volumes atomiques des constituants de ces alliages sont notablement différents.

Par un raisonnement identique à celui suivi dans le cas des alliages binaires, il est possible de déduire les coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{jk}$ des coefficients $\tilde{D}'_{jk}$. En effet, le rapport des flux de transport d'un même élément 1 exprimés soit en fractions atomiques, soit en concentrations molaires, s'écrit, pour un alliage ternaire de type 1,2,3 :

$$\frac{J_1^o}{J_1^{o\prime}} = \frac{V_o}{V_M} = \frac{\tilde{D}_{11}\,\nabla C_1 + \tilde{D}_{12}\,\nabla C_2}{\tilde{D}'_{11}\,\nabla C'_1 + \tilde{D}'_{12}\,\nabla C'_2} \qquad (2\text{-}8)$$

Etant donné que $\nabla C'_1 = \frac{\nabla X_1}{V_o}$ (V_o est le volume molaire constant), la relation (2-8) devient:

$$\tilde{D}'_{11}\,\nabla X_1 + \tilde{D}'_{12}\,\nabla X_2 = V_M\,(\tilde{D}_{11}\,\nabla C_1 + \tilde{D}_{12}\,\nabla C_2) \qquad (2\text{-}9)$$

∇X_1 et ∇X_2 peuvent être exprimés en fonction des gradients de concentration molaire par la combinaison des relations suivantes:

$$dX_1 = V_M\,dC_1 + X_1\,\frac{dV_M}{V_M}\,,$$

$$dX_2 = V_M\,dC_2 + X_2\,\frac{dV_M}{V_M}\,,$$

et: $$\frac{dV_M}{V_M} = \frac{V_M}{V_3^o}\,\left[(V_1^o - V_3^o)\,dC_1 + (V_2^o - V_3^o)\,dC_2\right]$$

qui découle de l'expression du volume molaire:

$$V_M = V_3^o + X_2 \left(V_2^o - V_3^o \right) + X_1 \left(V_1^o - V_3^o \right)$$

Il vient ainsi:

$$dX_1 = \frac{V_M \left\{ \left[V_3^o + X_1 \left(V_1^o - V_3^o \right) \right] dC_1 + X_1 \left(V_2^o - V_3^o \right) dC_2 \right\}}{V_3^o}$$

$$dX_2 = \frac{V_M \left\{ \left[V_3^o + X_2 \left(V_2^o - V_3^o \right) \right] dC_2 + X_2 \left(V_1^o - V_3^o \right) dC_1 \right\}}{V_3^o}$$

La substitution de ces expressions dans l'égalité (2-9) conduit aux expressions des coefficients d'interdiffusion $\tilde{D}_{jk}$ en fonction des coefficients $\tilde{D}'_{jk}$ et des fractions atomiques:

$$\tilde{D}_{11} = \frac{\tilde{D}'_{11} \left[V_3^o + X_1 \left(V_1^o - V_3^o \right) \right] + \tilde{D}'_{12} X_2 \left(V_1^o - V_3^o \right)}{V_3^o}$$

$$\tilde{D}_{12} = \frac{\tilde{D}'_{12} \left[V_3^o + X_2 \left(V_2^o - V_3^o \right) \right] + \tilde{D}'_{11} X_1 \left(V_2^o - V_3^o \right)}{V_3^o}$$

Des expressions symétriques peuvent être obtenues pour les deux autres coefficients d'interdiffusion.

Le tableau IV rassemble les valeurs de $\tilde{D}'_{kj}$ et de $\tilde{D}_{kj}$ obtenue pour le système Sn-Ag-Sb. Il apparaît que les valeurs des coefficients d'interdiffusion croisés augmentent rapidement avec les concentrations en soluté jusqu'à atteindre plus de 50% des valeurs des coefficients directs. Ces derniers subissent au contraire une décroissance marquée dans le même intervalle de concentration. Les différences entre les coefficients $\tilde{D}_{kj}$ et $\tilde{D}'_{kj}$ dues à l'effet de volume sont le plus souvent notables et significatives en regard de la précision de nos mesures.

IV-3-2 Système Sn-In-Sb

Nous distinguerons dans ce système, le traitement des

N°	X_{Sb}	X_{Ag}	X_{Sn}	V_M	C_{Sb}	C_{Ag}	C_{Sn}	$\tilde{D}'_{SbSb}$	$\tilde{D}'_{SbAg}$	$\tilde{D}'_{AgAg}$	$\tilde{D}'_{AgSb}$	$\tilde{D}_{SbSb}$	$\tilde{D}_{SbAg}$	$\tilde{D}_{AgAg}$	$\tilde{D}_{AgSb}$
	atomes			$cm^3.at^{-1}$	at. cm^{-3}			$\times 10^5$ $cm^2.sec.^{-1}$							
A	0,007	0,0195	0,9735	17,46	4.10^{-4}	$1,12.10^{-3}$	$5,58.10^{-2}$	6,09	0,18	6,21	0,41	6,09	0,16	6,16	0,42
B	0,012	0,030	0,958	17,40	$6,9.10^{-4}$	$1,72.10^{-3}$	$5,506.10^{-2}$	6,01	0,19	6,07	0,58	6,02	0,16	6,00	0,59
C	0,0145	0,041	0,9445	17,33	$8,36.10^{-4}$	$2,36.10^{-3}$	$5,45.10^{-2}$	5,92	0,31	5,81	0,63	5,92	0,27	5,72	0,64
D	0,056	0,084	0,860	17,10	$3,27.10^{-3}$	$4,91.10^{-3}$	$5,03.10^{-2}$	4,87	0,79	5,01	1,75	4,89	0,67	4,82	1,78
E	0,107	0,048	0,845	17,38	$6,155.10^{-3}$	$2,76.10^{-3}$	$4,86.10^{-2}$	5,82	1,72	4,83	0,88	5,86	1,46	4,74	0,90
F	0,110	0,07	0,820	17,25	$6,38.10^{-3}$	$4,06.10^{-3}$	$4,76.10^{-2}$	4,60	1,98	3,71	1,52	4,64	1,75	3,55	1,55
G	0,126	0,153	0,721	16,73	$7,53.10^{-3}$	$9,14.10^{-3}$	$4,31.10^{-2}$	4,10	1,71	3,87	1,92	4,14	1,42	3,57	1,97
H	0,255	0,055	0,690	17,48	$1,46.10^{-2}$	$3,15.10^{-3}$	$3,94.10^{-2}$	6,10	2,4	4,00	0,80	6,20	1,79	3,86	0,82
I	0,142	0,298	0,560	15,82	$8,97.10^{-3}$	$1,88.10^{-2}$	$3,54.10^{-2}$	3,80	0,91	3,91	0,71	3,84	0,62	3,45	0,78
J	0,441	0,07	0,489	17,58	$2,51.10^{-2}$	$3,98.10^{-3}$	$2,78.10^{-2}$	4,33	2,67	2,60	0,62	4,45	1,90	2,43	0,65

TABLEAU IV

expériences où les chemins de diffusion sont des lignes isotitres de celui des expériences où le chemin de diffusion est "oblique".

IV-3-2-a Chemin de diffusion isotitre

La figure 13 montre que pour le système Sn-In-Sb, certains chemins de diffusion obtenus à partir de couples initialement exempts de gradients de concentration d'étain demeurent, dans un certain domaine de composition, des lignes isotitres en étain. Ceci est le cas en particulier des chemins de diffusion CD et EF. Cette propriété autorise une grande simplification dans la description des phénomènes d'interdiffusion de ces alliages[46].

La concentration uniforme en étain permet d'écrire:*

$$\nabla X_{Sb} = -\nabla X_{In}$$

De plus, le flux d'interdiffusion d'étain étant nul, ($J^{o}_{Sn} = 0$), il vient:

$$J^{o}_{Sb} + J^{o}_{In} = 0$$

Ces deux égalités conduisent à la relation entre coefficients d'interdiffusion suivante:

$$\tilde{D}^{(Sn)}_{SbSb} - \tilde{D}^{(Sn)}_{SbIn} = \tilde{D}^{(Sn)}_{InIn} - \tilde{D}^{(Sn)}_{InSb} = \tilde{D}^{(Sn)} \qquad (2\text{-}10)$$

Ainsi, dans ce cas particulier, l'interdiffusion dans les systèmes ternaires peut être décrite par un seul coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}^{(Sn)}$, ce qui est équivalent au traitement de l'interdiffusion dans les systèmes binaires. Ce résultat était d'ailleurs prévisible à l'examen de l'allure du chemin de diffusion qui montre que l'étain se comporte comme un solvant "inerte".

* Les volumes atomiques des constituants étant peu différents à 530°C (V^{o}_{Sn} = 17,58 cm^3/at; V^{o}_{In} = 17,15 cm^3/at; V^{o}_{Sb} = 18,59 cm^3/at.) il est possible d'exploiter directement les résultats expérimentaux exprimés en fractions atomiques.

Les valeurs des coefficients $\tilde{D}^{(Sn)}$ obtenues à partir de chacun des profils de concentration d'antimoine ou d'indium le long de deux lignes isotitres CD et EF (fig.13) sont reportées dans le tableau V. Conformément à l'égalité (2-10) les valeurs homologues de $\tilde{D}^{(Sn)}$ sont le plus souvent voisines.

Couple CD: X_{Sn} = 0,932 at.			Couple EF: X_{Sn} = 0,810 at.		
X_{Sb} at.	$\tilde{D}_{SbSb}-\tilde{D}_{SbIn}$ X 10^5 $cm^2.s^{-1}$	$\tilde{D}_{InIn}-\tilde{D}_{InSb}$	X_{Sb} at.	$\tilde{D}_{SbSb}-\tilde{D}_{SbIn}$ X 10^5 $cm^2.s^{-1}$	$\tilde{D}_{InIn}-\tilde{D}_{InSb}$
0,070	7,5	6,4	0,180	5,7	5,2
0,062	6,6	6,8	0,155	5,5	4,9
0,053	5,3	5,2	0,134	5,7	4,6
0,042	4,3	4,7	0,106	5,6	5,0
0,025	3,4	4,3	0,064	6,3	5,8
0,010	3,1	3,9	0,037	6,3	6,1
0,005	3,2	3,5	0,020	6,2	6,2
0,002	2,5	3,3	0,009	6,2	5,9

TABLEAU V

IV-3-2-b Chemin de diffusion "oblique".

L'exploitation du résultat expérimental représenté par le chemin de diffusion linéaire AB (fig.13) peut être réalisée par la méthode préconisée par VIGNES et SABATIER [47].

Le flux d'étain peut être formulé en fonction des coefficients d'interdiffusion rapportés à un solvant différent de l'étain, par exemple l'indium:

$$-J^{o}_{Sn} = \tilde{D}^{(In)}_{SnSn} \nabla X_{Sn} + \tilde{D}^{(In)}_{SnSb} \nabla X_{Sb}$$

Le long d'un chemin de diffusion du type CD , (X_{Sn} = constante), J^{o}_{Sn} et ∇X_{Sn} sont nuls ce qui entraîne nécessairement $\tilde{D}^{(In)}_{SnSb} = 0$.

La méthode de calcul repose sur l'hypothèse qu'un tel coefficient croisé demeure nul en tout point d'un domaine de composition dans lequel on peut obtenir des chemins de diffusion isotitres en étain. Une condition supplémentaire qui peut justifier une telle hypothèse est, selon VIGNES, l'égalité des limites des coefficients d'interdiffusion lorsque X_{Sn} tend vers l'unité, ce qui est pratiquement réalisé dans le système étudié.

Il devient possible, dans de telles conditions, de calculer les trois coefficients d'interdiffusion relatifs au solvant indium en chaque point d'un chemin de diffusion "oblique" du type AB à l'aide des expressions des flux d'étain et d'antimoine jointes à la relation de réciprocité d'ONSAGER (1-18) écrite en fonction de ces mêmes coefficients:

$$-\frac{1}{2t}\int_{X_{Sn}^{+\infty}}^{X_{Sn}} z\, dX_{Sn} = \left[\tilde{D}^{(In)}_{SnSn}\left(\frac{dX_{Sn}}{dz}\right)\right]_{X_{Sn},\,X_{Sb}}$$

$$-\frac{1}{2t}\int_{X_{Sb}^{+\infty}}^{X_{Sb}} z\, dX_{Sb} = \left[\tilde{D}^{(In)}_{SbSn}\left(\frac{dX_{Sn}}{dz}\right) + \tilde{D}^{(In)}_{SbSb}\left(\frac{dX_{Sb}}{dz}\right)\right]_{X_{Sn},X_{Sb}}$$

$$a^{(In)}\,\tilde{D}^{(In)}_{SbSn} + b^{(In)}\,\tilde{D}^{(In)}_{SnSn} = c^{(In)}\,\tilde{D}^{In}_{SbSb}$$

avec:

$$a^{(In)} = \left(1 + \frac{X_{Sb}}{X_{In}}\right)\frac{\alpha_{SbSb}}{X_{Sb}} + \frac{X_{Sn}}{X_{In}}\,\frac{\alpha_{SnSb}}{X_{Sb}}$$

$$b^{(In)} = \frac{\alpha_{SbSb}}{X_{In}} + \left(1 + \frac{X_{Sn}}{X_{In}}\right)\frac{\alpha_{SnSb}}{X_{Sb}}$$

$$c^{(In)} = \left(1 + \frac{X_{Sb}}{X_{In}}\right)\frac{\alpha_{SbSn}}{X_{Sn}} + \frac{\alpha_{SnSn}}{X_{In}}$$

Le calcul des coefficients d'interdiffusion relatifs au solvant étain peut ensuite être effectué à partir des trois valeurs précédentes à l'aide des relations classiques entre ces deux types de coefficients[48], qui s'écrivent dans notre cas:

$$\tilde{D}^{(In)}_{SnSn} = \tilde{D}^{(Sn)}_{SbIn} + \tilde{D}^{(Sn)}_{InIn} = \tilde{D}^{(Sn)}_{SbSb} + \tilde{D}^{(Sn)}_{InSb}$$

$$\tilde{D}^{(In)}_{SbSn} = - \tilde{D}^{(Sn)}_{SbIn}$$

$$\tilde{D}^{(In)}_{SbSb} = \tilde{D}^{(Sn)}_{SbSb} - \tilde{D}^{(Sn)}_{SbIn}$$

Le tableau VI rassemble les valeurs de ces coefficients obtenues à partir du couple de diffusion AB et des propriétés thermodynamiques de ces alliages déterminées par SHIMOJI et coll.[49].

Couple AB		Solvant In			Solvant Sn			
X_{Sb}	X_{In}	$\tilde{D}_{SnSn}$	$\tilde{D}_{SbSn}$	$\tilde{D}_{SbSb}$	$\tilde{D}_{SbSb}$	$\tilde{D}_{SbIn}$	$\tilde{D}_{InIn}$	$\tilde{D}_{InSb}$
atomes		x 10^5 $cm^2.s^{-1}$			x 10^5 $cm^2.s^{-1}$			
0,0391	0,0018	7,3	0,1	5,2	5,1	- 0,1	7,3	-
0,362	0,0031	6,8	0,2	5,8	5,4	- 0,2	6,6	-
0,0310	0,0055	6,5	0,6	6,4	5,8	- 0,6	5,9	-
0,0242	0,0086	5,2	1,5	7,5	6,0	- 1,5	3,7	- 0,2
0,0158	0,0132	4,4	2,5	9,4	6,9	- 2,5	1,9	- 2,6
0,0096	0,0164	3,6	2,7	11	8,7	- 2,7	0,9	- 5,1
0,0058	0,0181	3,2	2,0	10	8,5	- 1,3	1,1	- 5,0
0,0031	0,0195	1,9	0,9	9,1	8,1	- 0,9	1,0	- 6,2
0,0015	0,0205	1,7	0,4	7,1	6,7	- 0,4	1,3	- 5,1

TABLEAU VI

IV-4 COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION DE TRACES

Les limites des coefficients d'interdiffusion quand les concentrations des solutés tendent vers zéro ont été explicitées par SHUK et TOOR[50]. Il est en particulier admis que la diffusion d'un élément dilué dans un alliage homogène concentré peut être décrite par un seul coefficient. Ce dernier correspond à la limite du coefficient direct lorsque la concentration du soluté considéré tend vers zéro. Ainsi, pour le constituant 1 d'un alliage ternaire 1,2,3, il vient:

$$\lim_{C_1 \to 0} \tilde{D}^{(3)}_{11} = \tilde{D}^{o}_{1(23)}$$

Ce type de coefficient présente un grand intérêt pour l'étude de la solidification des alliages binaires concentrés du type à composés définis ou eutectiques et comportant un certain nombre d'impuretés.

Le calcul des coefficients d'interdiffusion de traces a été effectué dans les deux systèmes considérés par la méthode de HALL étendue aux alliages ternaires[51][46].

Les résultats sont portés dans les tableaux VII et VIII.

Points	Côté Sn Ag		Points	Côté Sn Sb	
	X_{Ag} at.	$\tilde{D}^{o}_{Sb\,(SnAg)}$ $\times 10^{5}.cm^{2}.s^{-1}$		X_{Sb} at.	$\tilde{D}^{o}_{Ag(SnSb)}$ $\times 10^{5}.cm^{2}.s^{-1}$
L	0,029	4,09	S	0,498	3,10
M	0,049	5,53	T	0,298	4,08
N	0,062	4,72	U	0,150	4,88
O	0,10	-	V	0,105	4,62
P	0,149	4,06	W	0,068	5,31
Q	0,306	3,08	X	0,047	-
R	0,494	3,02	Y	0,028	4,90

TABLEAU VII

Points	Côté Sn-In		Points	Côté Sn-Sb	
	X_{In} at.	$\tilde{D}^{o}_{Sb(SnIn)}$ .10^5.cm^2.s^{-1}		X_{Sb} at.	$\tilde{D}^{o}_{In(SnSb)}$ .10^5.cm^2.s^{-1}
A	0,0212	8,10	B	0.0417	8,00
C	0,068	5,15	D	0,070	4,80
E	0,190	4,75	F	0,183	5,60
G	0,349	12,00	H	0,365	-

TABLEAU VIII

V- CONCLUSION DE LA METHODE EXPERIMENTALE

La technique expérimentale utilisée pour atteindre les coefficients d'interdiffusion est une amélioration des méthodes de mesures classiques: elle est fidèle au principe de mesure choisi et permet, par le sectionnement à l'état liquide, une bonne analyse des profils de concentration. Les résultats obtenus permettent de conclure que, contrairement aux hypothèses simplificatrices couramment adoptées pour l'étude de la diffusion en phase solide, il est nécessaire, pour les alliages liquides, de tenir compte, au moins dans l'approximation de la loi de VEGARD, des volumes partiels molaires des constituants. Par ailleurs, notre méthode a permis de mettre en évidence des interactions significatives entre les flux de diffusion dans les alliages ternaires liquides considérés.

Dans le chapitre suivant, les mobilités atomiques pour ces différents systèmes seront déterminées à partir des valeurs expérimentales et de l'application des résultats établis dans la première partie de ce mémoire.

CHAPITRE III

EXPLOITATION DES RESULTATS:DETERMINATION DES MOBILITES ATOMIQUES

I-MOBILITES ATOMIQUES DANS LES ALLIAGES BINAIRES LIQUIDES Sn-Ag et Sn-Sb.

I-1 CALCUL DES MOBILITES

Le coefficient d'interdiffusion d'un alliage binaire 1,2 est relié aux coefficients d'autodiffusion par la relation de DARKEN-DEHLINGER (1-40), qui s'écrit en utilisant la symbolique classique habituellement réservée aux alliages binaires:

$$D_{1,2} = \alpha_1 V_2^o (C_2 D_1^* + C_1 D_2^*) , \qquad (3-1)$$

D_1^* et D_2^* sont les coefficients d'autodiffusion (mobilités) respectivement de 1 et de 2 dans la solution 1,2 et $\alpha_1 = \frac{d \text{ Ln } a_1}{d \text{ Ln } C_1}$ est le facteur thermodynamique relatif à l'élément 1 (a_1 est l'activité du constituant 1).Le facteur thermodynamique peut être calculé à partir des valeurs d'activités relevées dans la littérature et exprimées en général en fonction de la fraction atomique. En effet, le facteur thermodynamique exprimé en fonction des fractions atomiques $\alpha_1' = \frac{d \text{ Ln } a_1}{d \text{ Ln } X_1}$ peut être relié aisément au paramètre α_1:

$$\alpha_1 = \frac{d \text{ Ln } a_1}{d \text{ Ln } X_1} \cdot \frac{d \text{ Ln } X_1}{d \text{ Ln } C_1} = \frac{X_1 V_1^o + (1-X_1) V_2^o}{V_2^o} \alpha_1'$$

Les variations des coefficients d'autodiffusion avec la concentration étant moins marquées que celles du coefficient d'interdiffusion, les paramètres D_1^* et D_2^* peuvent être estimés à partir de deux équations du type (3-1) écrites pour deux concentrations différentes, mais relativement voisines. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques de mélange nécessaires pour calculer α_1 dans les systèmes envisagés sont relevées dans la compilation de HULTGREN[52] ;les valeurs de α_1 ainsi que celles des mobilités obtenues par cette méthode d'estimation sont por-

tées dans les tableaux IX et X.

N°	X_{Ag} Atome	α_{Ag}	D^{*SnAg}_{Ag}	D^{*SnAg}_{Sn}	$\frac{\tilde{D}_{Sn-Ag}}{\alpha_{Ag}}$
			$\times 10^5 . cm^2 . s^{-1}$		
éq.2-1	0,002	1	5,9	-	5,91
1	0,010	0,99	5,9	4,4	5,88
2	0,062	0,95	5,7	3,9	5,69
3	0,149	0,84	5,5	3,5	5,48
4	0,201	0,37	5,1	3,2	5,25
5	0,310	0,83	4,7	2,8	4,64
6	0,494	0,99	4,2	2,5	4,10

TABLEAU IX

N°	X_{Sb} Atome	α_{Sb}	D^{*SnSb}_{Sb}	D^{*SnSb}_{Sn}	$\frac{\tilde{D}_{Sn-Sb}}{\alpha_{Sb}}$
			$\times 10^5 . cm^2 . s^{-1}$		
éq.2-2	0,001	1	5,7	-	5,67
1	0,010	1,01	5,8	6,0	5,80
2	0,069	1,09	5,9	5,9	5,95
3	0,150	1,21	6,0	5,8	5,77
4	0,298	1,62	5,5	5,6	5,44
5	0,350	2,14	5,2	5,4	5,14
6	0,400	1,50	5,0	5,3	4,57
7	0,501	1,16	4,4	4,9	4,64

TABLEAU X

Les figures 14 et 15 représentent les coefficients d'autodiffusion en fonction de la concentration respectivement pour Sn-Ag et Sn-Sb. Pour ce dernier système les valeurs de D^*_{Sb} ont pu être comparées avec les résultats de ONOPRIENKO[53]. Un accord satisfaisant est obtenu aux faibles concentrations en antimoine. Les courbes représentatives indiquent une évolution assez faible des coefficients d'autodiffusion en fonction de la concentration. Toutefois, pour le système Sn-Ag, le coefficient D^*_{Sn} subit une variation marquée aux faibles concentrations en argent.

Pour les alliages dilués les coefficients d'interdiffusion s'identifient aux mobilités des solutés. Ceci est vérifié pour les deux systèmes étudiés par extrapolation vers les concentrations nulles en soluté des courbes $\frac{\tilde{D}}{\alpha_1} = f(C)$ (fig.16a et 17a) et $D^* = f(x)$ (fig.14 et 15).

Système Sn-Ag :

$$\text{Lim.}\ \frac{\tilde{D}_{Sn-Ag}}{\alpha_{Ag}} = 5{,}93 \times 10^{-5}.\ cm^2.s^{-1} \qquad \text{(fig.16a)}$$

$$X_{Ag} \to 0$$

$$\text{Lim.}\ D^*_{Ag} = 5{,}96 \times 10^{-5}.\ cm^2.s^{-1} \qquad \text{(fig.14)}$$

$$X_{Ag} \to 0$$

Ces valeurs sont également en bon accord avec la valeur de $\tilde{D}_{SnAg}$ mesurée en solution diluée (éq.2-1):

$$\tilde{D}_{SnAg} = 5{,}97.10^{-5}.cm^2.s^{-1}$$

Système Sn-Sb :

$$\text{Lim.}\frac{\tilde{D}_{Sn-Sb}}{\alpha_{Sb}} = 5{,}70 \times 10^{-5}.cm^2.s^{-1} \qquad \text{(fig.17a)}$$

$$X_{Sb} \to 0$$

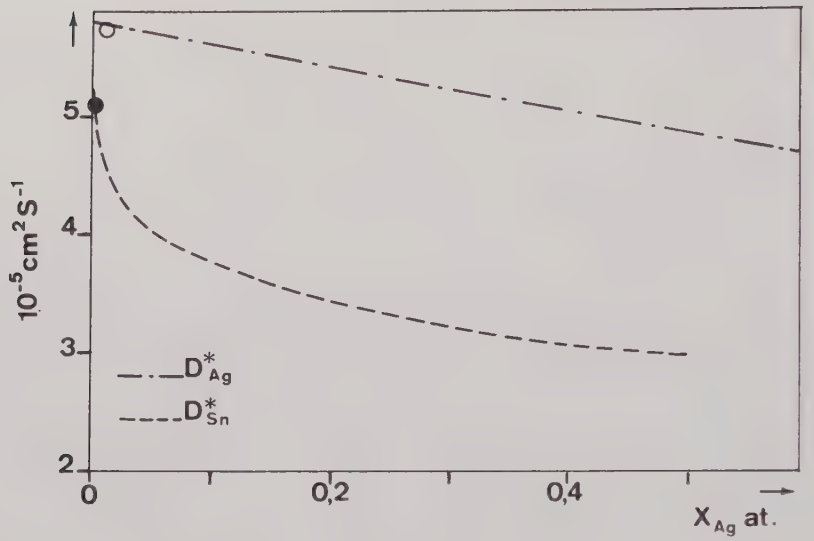


Fig.14- Coefficients d'autodiffusion calculés relatifs au système Sn-Ag à 530°C.

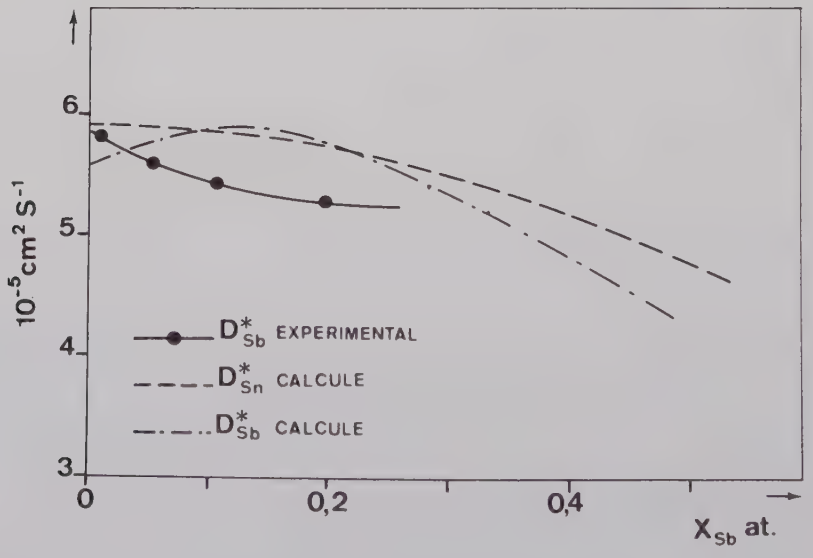


Fig.15- Coefficients d'autodiffusion calculés et mesurés relatifs au système Sn-Sb à 530°C.

$$\lim_{X_{Sb} \to 0} D^{*}_{Sb} = 5{,}8 \times 10^{-5}.cm^2.s^{-1} \qquad \text{(fig.15)}$$

$$\tilde{D}_{SnSb} = 5{,}67 \times 10^{-5}.cm^2.s^{-1} \qquad \text{(éq.2-2)}$$
$$X_{Sb} = 0{,}002$$

I-2 DISCUSSION

Les figures 16a, 16b, 17a et 17b, qui représentent les paramètres $\tilde{D}$ et α_1 respectivement pour les systèmes Sn-Ag et Sn-Sb, montrent que les variations des coefficients d'interdiffusion avec la concentration sont analogues à celles des facteurs thermodynamiques correspondants. En particulier, les compositions qui correspondent aux valeurs extrèmes des paramètres $\tilde{D}$ et α_1 sont très voisines. Ceci met en évidence l'influence prépondérante du facteur thermodynamique sur l'évolution du coefficient d'interdiffusion avec la concentration comparativement à celle du facteur de mobilité. Cette propriété est évidemment traduite par la loi de DARKEN-DEHLINGER dont on peut trouver, dans les résultats présentés, une justification qualitative.

Le facteur thermodynamique α_1 est significatif des interactions dans l'alliage. Il peut être exprimé en fonction du coefficient d'interaction thermodynamique ($\frac{dLn\ \gamma_{Ag}}{dX_{Ag}}$ pour le système Sn-Ag et $\frac{dLn\ \gamma_{Sb}}{dX_{Sb}}$ pour le système Sn-Sb), qui traduit par son signe négatif ou positif les attractions ou répulsions entre les atomes solutés et en première approximation par sa valeur absolue, l'importance de ces effets. Ainsi, le minimum du paramètre α_{Ag} observé pour le système Sn-Ag (fig.16b) auquel correspond une valeur négative du coefficient d'interaction, c'est-à-dire une valeur maximale de l'attraction entre atomes de soluté, peut être rapproché indépendamment du formalisme de DARKEN, du minimum correspondant au coefficient d'interdiffusion (fig.16a). Par ailleurs, au maximum du facteur α_{Sb} observé dans le système

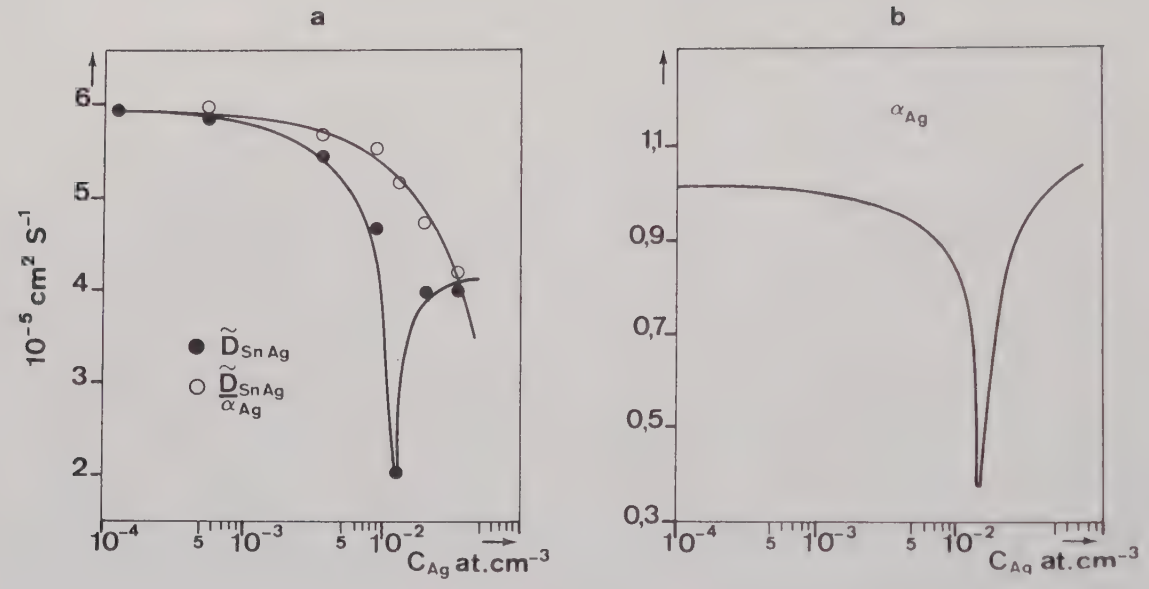


Fig.16- Coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{Sn-Ag}$ et facteur thermodynamique α_{Ag} fonctions de la concentration en argent.

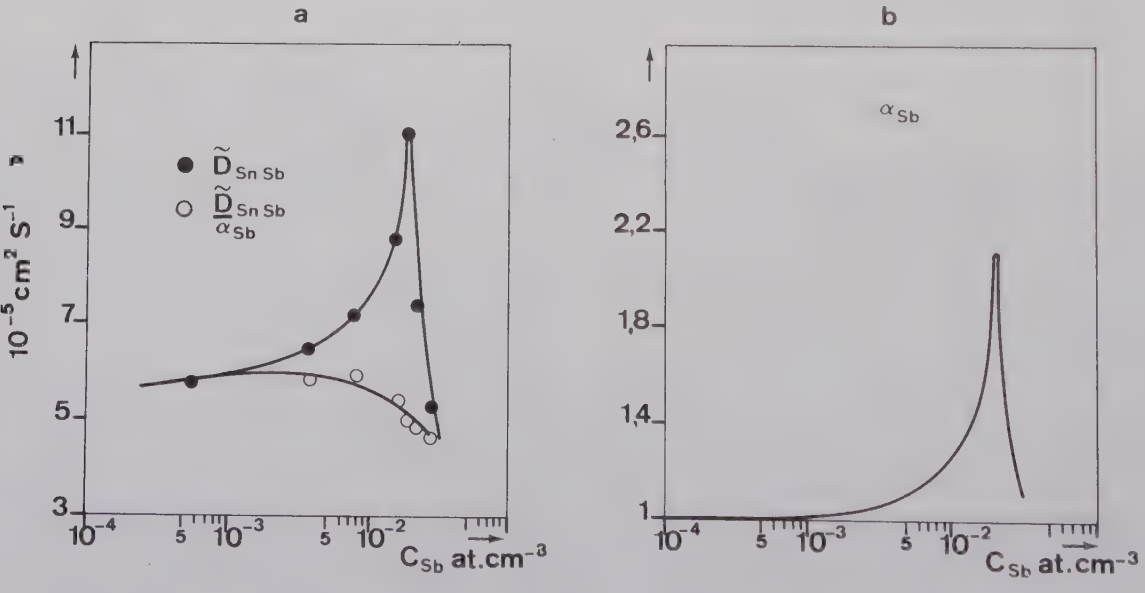


Fig.17- Coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{Sn-Sb}$ et facteur thermodynamique α_{Sb} fonctions de la concentration en antimoine.

Sn-Sb (fig.17b), il correspond une valeur maximale de la répulsion entre atomes de soluté qui peut être rapprochée du maximum correspondant au coefficient d'interdiffusion (fig.17a). Il faut aussi remarquer que les interactions chimiques entre les solutés Ag ou Sb avec la matrice Sn sont faibles [52], ce qui peut étayer la discussion précédente basée sur les attractions ou répulsions entre les atomes de soluté. Enfin, l'évolution assez faible de la mobilité des atomes dans ces alliages laisse présumer que leur structure à l'état liquide n'est pas profondément modifiée lorsque la concentration varie.

II- MOBILITES ATOMIQUES DANS LES ALLIAGES TERNAIRES LIQUIDES Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb

II-1 CALCUL DES MOBILITES $D^{*(n)}_{ki}$

L'équation (1-37) appliquée à un système ternaire du type 1,2,3 permet d'exprimer les 4 coefficients d'interdiffusion en fonction des 6 mobilités $D^{*(n)}_{ki}$:

$$\tilde{D}_{11} = (1-C_1\bar{V}_1)\left(D^{*(3)}_{11}\,\alpha_{11} + \frac{C_2}{C_1}\,D^{*(3)}_{12}\,\alpha_{21}\right) - C_1\bar{V}_2\left(D^{*(3)}_{21}\,\alpha_{11} + \frac{C_2}{C_1}\,D^{*(3)}_{22}\,\alpha_{21}\right) - C_1\bar{V}_3\left(D^{*(3)}_{31}\,\alpha_{11} + \frac{C_2}{C_1}\,D^{*(3)}_{32}\,\alpha_{21}\right)$$

$$\tilde{D}_{12} = (1-C_1\bar{V}_1)\left(\frac{C_1}{C_2}\,D^{*(3)}_{11}\,\alpha_{12} + D^{*}_{12}\,\alpha_{22}\right) - C_1\bar{V}_2\left(\frac{C_1}{C_2}\,D^{*(3)}_{21}\,\alpha_{12} + D^{*(3)}_{22}\,\alpha_{22}\right) - C_1\bar{V}_3\left(\frac{C_1}{C_2}\,D^{*(3)}_{31}\,\alpha_{12} + D^{*(3)}_{32}\,\alpha_{22}\right) \qquad (3\text{-}2)$$

Des expressions symétriques sont obtenues pour les coefficients $\tilde{D}_{22}$ et $\tilde{D}_{21}$.

Le même principe de détermination approchée des coefficients d'autodiffusion utilisé pour les alliages binaires peut être appliqué au cas des alliages ternaires. En effet, s'il est possible d'admettre que les mobilités varient peu entre deux alliages de composition voisine, les six équations nécessaires au calcul des mobilités sont fournies par les expressions des coefficients d'interdiffusion de chacun de ces alliages.

Cette procédure d'estimation qui sera appliquée aux alliages ternaires Sn-Ag-Sb exige la connaissance des facteurs thermodynamiques:

$$\alpha_{ki} = \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\ a_k}{\partial \mathrm{Ln}\ C_i}\right) \text{ (avec } k=1,2 \text{ et } i = 1,2).$$

Mais les activités sont en général exprimées en fonction des fractions atomiques ce qui conduit à la définition du facteur thermodynamique:

$$\alpha'_{ki} = \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\ a_k}{\partial \mathrm{Ln}\ X_i}\right) = \frac{X_i}{RT} \left(\frac{\partial\ \overline{\Delta G}_k}{\partial\ X_i}\right)_{C_{k\ldots}}$$

où $\overline{\Delta G}_k$ est l'enthalpie libre partielle du constituant k dans le mélange. Les relations entre α_{ki} et α'_{ki} sont données dans l'annexe 1.

Les propriétés thermodynamiques du système Sn-Ag-Sb n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune détermination expérimentale. Il a donc été nécessaire d'estimer ces grandeurs thermodynamiques à l'aide de la méthode classique de KOHLER[54] basée sur la connaissance des propriétés thermodynamiques des trois binaires composants. On trouvera dans l'annexe 2 le principe de la méthode d'estimation ainsi que les résultats relatifs au calcul des différentielles du type $\left(\frac{\partial\ \overline{\Delta G}_k}{\partial\ X_i}\right)_{X_{k\ldots}}$ en chacun des dix points d'intersection des chemins de diffusion.

Afin de rendre compte de la cohérence de l'ensemble de ces résultats, nous avons appliqué la relation de réciprocité d'ONSAGER (1-18) en chacun des dix points d'intersection des chemins de diffusion.

Les valeurs estimées des facteurs thermodynamiques, ainsi que les écarts constatés entre les deux membres de l'égalité (1-18), sont portés dans le tableau XI. Il apparaît que la relation de réciprocité est respectée de manière satisfaisante.

Les mobilités calculées par la méthode précitée pour cinq couples de points de compositions suffisamment voisines sont portées dans le tableau XII. Les deux équations supplémentaires disponibles pour cette détermination (chaque couple de point conduit à huit relations pour six mobilités) permettent de vérifier la bonne cohérence des valeurs obtenues. Seuls les deux couples de points correspondant aux concentrations les plus faibles ont nécessité une procédure d'ajustement de ces paramètres sur les huit équations.

Les valeurs des six coefficients $D_{ki}^{*(3)}$ ainsi estimées et portées dans les relations (1-41) permettent de déterminer, compte tenu des trois relations de réciprocité d'ONSAGER applicables aux coefficients $L_{ki} = \frac{C_i D_{ki}^*}{RT}$, des valeurs approchées des neuf coefficients D_{ki}^*.

Les résultats portés dans le tableau XII montrent que les coefficients d'autodiffusion croisés sont en général environ dix fois plus petits que les coefficients directs. Cependant il faut extraire de cette constatation les coefficients croisés qui interviennent dans le flux du constituant 3 choisi comme solvant et qui sont du même ordre de grandeur que le coefficient direct D_{33}^*.

N°	X_{Sb} atomes	X_{Ag} atomes	α'_{SbSb}	α'_{SbAg}	α'_{AgAg}	α'_{AgSb}	Test de la relation d'ONSAGER		
							1er membre eq.1-18	2ème membre	écart %
A	0,007	0,0195	1,017	$-3,41\times10^{-2}$	1,103	$-5,75\times10^{-3}$	36,6	32,8	10%
B	0,012	0,030	1,028	$-4,51\times10^{-2}$	1,155	$-6,95\times10^{-3}$	23,2	34,8	40%
C	0,0145	0,041	1,050	$-7,29\times10^{-2}$	1,212	$-1,248\times10^{-2}$	30,6	27,1	12%
D	0,056	0,084	1,095	$-3,0\times10^{-2}$	1,335	$2,74\times10^{-2}$	52,8	58,0	9%
E	0,107	0,048	1,110	$5,206\times10^{-2}$	1,134	$2,044\times10^{-1}$	79,3	82,5	4%
F	0,110	0,07	1,132	$5,95\times10^{-2}$	1,207	$1,816\times10^{-1}$	63,1	64,4	2%
G	0,126	0,153	1,269	$1,76\times10^{-2}$	1,419	$9,33\times10^{-2}$	38,8	42,5	9%
H	0,255	0,055	1,367	$8,29\times10^{-2}$	1,082	$5,71\times10^{-1}$	49,1	56,3	14%
I	0,142	0,298	1,588	$-2,82\times10^{-1}$	1,519	$-1,13\times10^{-1}$	17,7	18,6	5%
J	0,441	0,070	1,384	$4,62\times10^{-2}$	1,020	1,01	43,5	52,6	19%

TABLEAU XI

Couples de points (fig.12)	$D^{*(3)}_{kj}$ x $10^5 cm^2.s^{-1}$						D^{*}_{kj} x 10^5 $cm^2.s^{-1}$									$\overline{D}^{*}_{k}$ x $10^5 cm^2.s^{-1}$		
	D_{11}	D_{12}	D_{22}	D_{21}	D_{31}	D_{32}	D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{21}	D_{22}	D_{23}	D_{33}	D_{31}	D_{32}	D_1	D_2	D_3
A B	4,4	-0,3	-2,7	-0,7	-10	-11	3,7	-1	-0,7	7,2	-2,7	- 2,0	35	-71	-77	5,9	5,5	25
BC	2,2	0,4	3,2	-2,2	3,6	-52	2,3	-0,2	0,1	1,3	-0,3	- 0,2	3,8	4	5,2	5,7	4,9	22
DE	1,6	-0,6	2,2	-1,4	- 3,5	8,8	1,6	-0,5	-0,01	3,2	-0,4	- 0,9	3,7	0,1	1,3	3,9	3,2	16
EF	3,5	6,1	3,3	-0,3	-15,5	-7,1	3,2	0,6	-0,3	3,9	0,3	0,6	15,4	0,3	8,3	4,4	2,1	6
DF	1,7	0,1	2,3	-1,7	-36	-16	1,6	-0,5	0,01	3,2	-0,4	0,9		0,1	1,3	4,0	2,7	10

1:Sb; 2:Ag ; 3:Sn.

TABLEAU XII

Des relations symétriques peuvent être obtenues pour les coefficients $\tilde{D}_{22}$ et $\tilde{D}_{21}$. Dans ce qui suit les mobilités directes seront désignées plus simplement par D^*_k (k=1,2,3).

II-2-1 Système Sn-Ag-Sb

La détermination des coefficients d'autodiffusion a été effectuée pour les dix points d'intersection des chemins de diffusion du système Sn-Ag-Sb. Les résultats sont portés dans le tableau XIII.

Les valeurs obtenues pour les coefficients d'autodiffusion directs D^*_{kk} relevés dans le tableau XII sont relativement voisines des valeurs moyennes correspondantes obtenues par la formulation simplifiée (tableau XII). Cette concordance qui montre une compensation entre les termes faisant intervenir les coefficients croisés dans les expressions des flux, permet de conclure qu'en première approximation, il est possible de décrire les phénomènes de diffusion dans les alliages Sn-Ag-Sb à l'aide des seuls coefficients d'autodiffusion directs.

D^*_i $cm^2.s^{-1}$	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
$D^*_{Sb}.10^5$	5,8	6,1	5,3	3,5	4,3	4,5	2,1	3,7	2,0	1,6
$D^*_{Ag}.10^5$	5,1	5,9	3,9	2,5	3,8	2,9	1,3	3,5	1,6	2,0
$D^*_{Sn}.10^4$	3,2	1,8	2,5	1,8	1,3	0,2	1,0	0,6	0,5	0,8

TABLEAU XIII

II-2-2 Système Sn-In-Sb

En conservant cette conclusion dans le cas des alliages Sn-In-Sb étudiés expérimentalement, il est possible de cal-

culer les trois mobilités en chaque point du chemin de diffusion "oblique" AB (fig.13) à partir des quatre valeurs des coefficients d'interdiffusion et des équations (3-3) Les valeurs obtenues pour ces mobilités sont portées dans le tableau XIV.

Par contre, le long des chemins de diffusion isotitres CD et EF (fig.13), ces trois mobilités ne peuvent être déterminées car il n'existe en chaque point que deux équations correspondant aux expressions des différences $\tilde{D}_{kk} - \tilde{D}_{kj}$ en fonction des mobilités.

Bien qu'il soit possible, comme nous l'avons montré dans ce chapitre, de déduire les mobilités des coefficients d'interdiffusion, il est évidemment préférable, si l'on désire une bonne précision sur ces paramètres, de les mesurer directement par autodiffusion de traceurs. Ces mesures jointes à celles des coefficients d'interdiffusion permettraient, en outre, de vérifier la loi de DARKEN-DEHLINGER dans les alliages ternaires.

III-ESTIMATION DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION DANS LES ALLIAGES TERNAIRES DILUES

Dans le cas particulier des solutions ternaires diluées, il est possible d'estimer les coefficients d'interdiffusion à partir des coefficients des solutions binaires composantes. KIRKALDY [55] a proposé une évaluation de ces paramètres lorsque deux constituants sont en faible concentration dans le solvant. A notre connaissance, aucune méthode d'estimation n'a encore été établie lorsque l'un des constituants est dilué dans un mélange binaire. Nous proposons dans ce qui suit un mode de calcul approché des coefficients d'interdiffusion dans ce type de solution.

L'analogie lointaine que l'on peut trouver entre les propriétés thermodynamiques d'un liquide simple et d'un gaz

Système Sn-In-Sb : Couple A B									
X_{Sb} at.	0,0391	0,0362	0,0310	0,0242	0,0160	0,0095	0,0058	0,0031	0,0015
X_{In} at.	0,0018	0,0031	0,0055	0,0086	0,0132	0,0164	0,0181	0,0195	0,0205
D^{*}_{Sb} $\times 10^{5}$ $cm^{2}.s^{-1}$	5,9	6,2	6,7	7,1	9,6	11,0	9,7	8,9	8,5
D^{*}_{In} $\times 10^{5}$ $cm^{2}.s^{-1}$	7,3	6,6	5,3	4,3	4,4	5,6	6	6,7	7,1
D^{*}_{Sn} $\times 10^{4}$ $cm^{2}.s^{-1}$	-	-	0,2	0,5	1,7	2,6	2,8	2,8	2,5

TABLEAU XIV

nous a conduit à appliquer aux alliages liquides ternaires l'équation établie par HIRCHFE DER[56] pour les mélanges gazeux dilués. Cette équation exprime la mobilité du constituant 1 dilué dans le binaire 2,3 en fonction des valeurs limites des mobilités de ce constituant dans les binaires 1,2 et 1,3:

$$D^{*}_{1(2,3)} = \frac{D_1^{*(2)}\ D_1^{*(3)}}{X_3\ D_1^{*(2)} + X_2\ D_1^{*(3)}} \qquad (3\text{-}4)$$

Pour les systèmes étudiés, la détermination de ces coefficients a été faite à l'aide des valeurs des coefficients d'autodiffusion déduites de nos mesures et de la valeur:

$$D_{In}^{*(Sn)} = 6{,}40.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$$

empruntée aux travaux de PAOLETTI[57].

Un accord satisfaisant est obtenu entre les valeurs données par la relation (3-4) et les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb (fig.18-a,b,c,d).

En adoptant l'hypothèse d'une faible variation de la mobilité $D^{*}_{1(2,3)}$ avec la concentration dans le domaine de la solution ternaire diluée, ce qui revient à supposer cette mobilité constante et égale à sa valeur limite, il sera possible d'évaluer les coefficients d'interdiffusion à l'aide des relations du type (3-3) dans lesquelles les termes croisés d'autodiffusion ont été négligés (cf chap.I-III-3). Les mobilités ternaires D^{*}_{22} et D^{*}_{33} peuvent être assimilées dans ce cas aux mobilités D^{*}_{2} et D^{*}_{3} des constituants du binaire concentré 2,3.

Ces relations s'écrivent dans l'approximation de volumes atomiques égaux:

$$\tilde{D}_{11} = (1-X_1)\ \alpha'_{11}\ D^{*}_{1(2,3)} - X_2\ \alpha'_{21}\ D^{*}_{2} + X_1(\alpha'_{11} + \frac{X_2}{X_1}\ \alpha'_{21})D^{*}_{3}$$

$$\tilde{D}_{12} = (1-X_1)\ \frac{X_1}{X_2}\ \alpha'_{12}\ D^{*}_{1(2,3)} - X_1\ \alpha'_{22}\ D^{*}_{2} + X_1(\alpha'_{22} + \frac{X_1}{X_2}\ \alpha'_{12})D^{*}_{3}$$

(3-5)

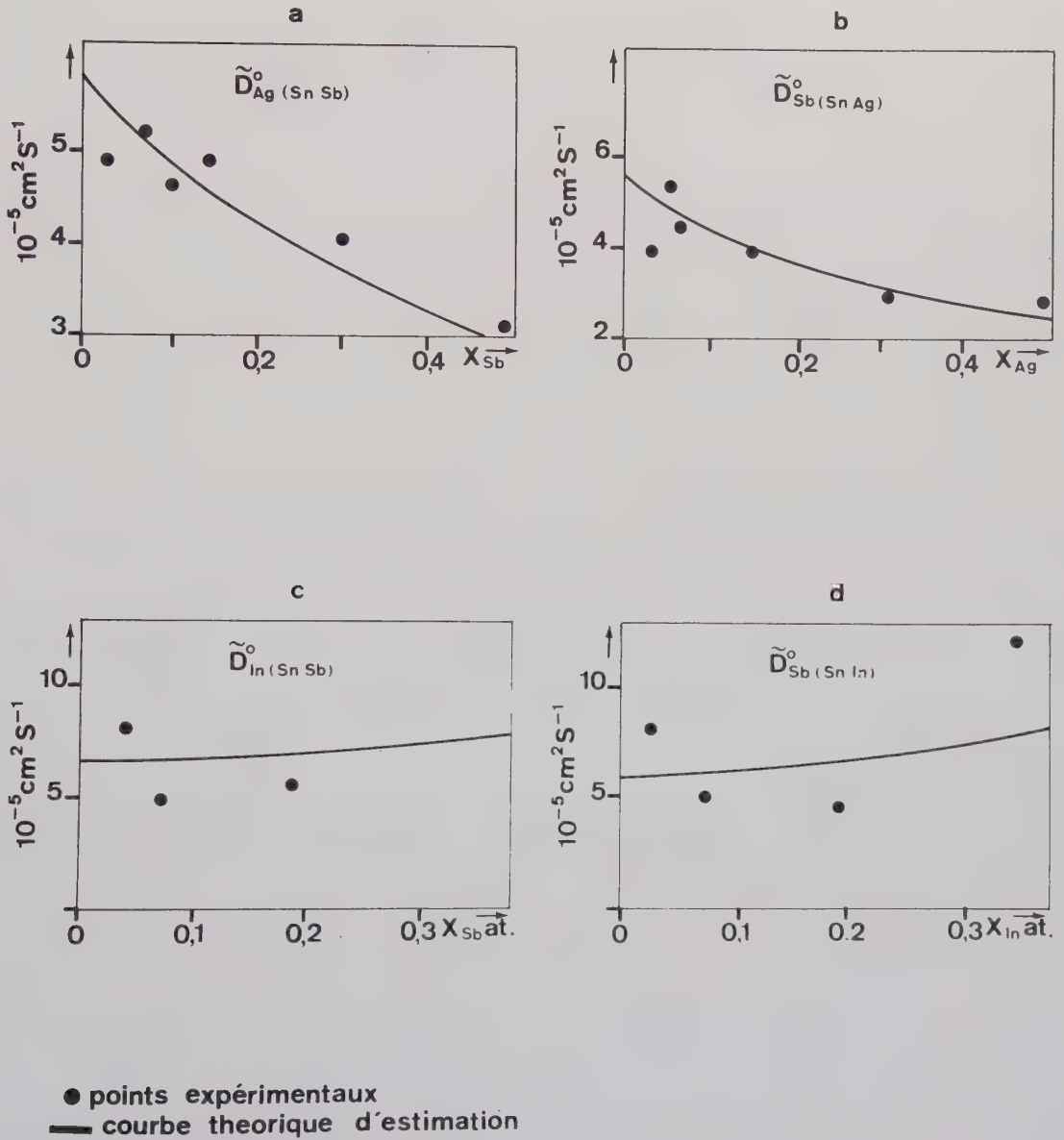


Fig.18- Coefficients de diffusion de traces de soluté dans les alliages binaires concentrés: a) Ag dans Sn-Sb; b) Sb dans Sn-Ag; c) In dans Sn-Sb; d) Sb dans Sn-In.

Des expressions symétriques peuvent être obtenues pour les coefficients $\tilde{D}_{22}$ et $\tilde{D}_{21}$.

Les différents facteurs thermodynamiques ternaires prennent, dans ce type de solution diluée, des valeurs particulières connues ou calculables à partir de modèles d'interactions. Ainsi, le facteur α'_{22} devient assimilable pour X_1 petit au facteur thermodynamique α' de l'alliage binaire concentré.

Lorsque la solution diluée répond au critère de la régularité, ce qui est le cas des solutions à faibles interactions thermodynamiques, les facteurs α'_{11}, α'_{12} et α'_{21} peuvent être calculés en fonction des paramètres d'interaction $\varepsilon_i^{(i)}$ et $\varepsilon_i^{(j)}$. Les équations (3-5) deviennent dans ce cas particulier, et en négligeant les termes du 2ème ordre en X_1:

$$\tilde{D}_{11} = \left[1+X_1(\varepsilon_{1(3)}^{(1)} - X_2\,\varepsilon_1^{(2)}\right] D^*_{1(2,3} + X_1\,(D^*_3 - D^*_{1(2,3)}) + X_1X_2\,\varepsilon_1^{(2)}\,(D^*_3 - D^*_2),$$

$$\tilde{D}_{12} = X_1\,\alpha'(D^*_3 - D^*_2) + X_1\,(\varepsilon_1^{(2)} - X_2\varepsilon_{2(3)}^{(2)})\,D^*_{1(2,3)},$$

$$\tilde{D}_{22} = \alpha'\left[(1-X_2)\,D^*_2 + X_2D^*_3\right] + X_1X_2(\varepsilon_1^{(2)} - X_2\varepsilon_{2(3)}^{(2)})(D^*_3 - D_{1(2,3)})$$

$$\tilde{D}_{21} = X_2\,(1-X_2)\,\varepsilon_1^{(2)}\left[(1-X_2)D^*_2 + X_2D^*_3\right] + X_2\left[1+X_1\,(\varepsilon_{1(3)}^{(1)} - X_2\,\varepsilon_1^{(2)})\right](D^*_3 - D^*_{1(2,3)})$$

On peut remarquer que l'expression du coefficient $\tilde{D}_{22}$ ne diffère de l'équation de DARKEN-DEHLINGER écrite pour le binaire 2,3 que par un terme d'interaction ternaire qui s'annule à la limite, c'est-à-dire pour $X_1 = 0$.

La méthode d'estimation ainsi proposée qui permet d'éviter des mesures spécifiques dans les systèmes ternaires présente un intérêt particulier pour l'étude de la solidification des alliages binaires concentrés comportant un certain

nombre d'impuretés. Le chapitre suivant est d'ailleurs consacré à l'étude de l'influence des phénomènes de diffusion sur la solidification d'un alliage ternaire dilué.

CHAPITRE IV

LA DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE, FACTEUR DE STABILITE DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE D'UN ALLIAGE TERNAIRE DILUE

I-INTRODUCTION

Un grand nombre de travaux consacrés aux phénomènes de solidification ont montré l'importance des mécanismes de diffusion en phase liquide[58][59]. Les processus de transfert de matière qui influencent directement la stabilité du liquide au voisinage d'une interface de croissance conditionnent la stabilité de celle-ci et par là même, la qualité du cristal obtenu.

Le concept de surfusion constitutionnelle introduit par RUTTER et CHALMERS[60] a permis de dégager un critère de stabilité de l'interface. TILLER et Coll.[61] ont exprimé ce critère de stabilité pour des solutions binaires diluées sous la forme d'un rapport, gradient thermique à l'interface/vitesse de déplacement de l'interface f:

$$\left(\frac{G^L}{f}\right) \geq - m \frac{x_o}{\tilde{D}} \frac{1-k_o}{k_o}$$

où m est la pente du liquidus au point de fusion du solvant, x_o la fraction atomique initiale du soluté, k_o son coefficient de partage, et $\tilde{D}$ le coefficient d'interdiffusion de la solution binaire.

En ce qui concerne les alliages ternaires dilués des études expérimentales ont été menées dans le but de déterminer les valeurs critiques des paramètres dont dépend la surfusion constitutionnelle(gradient thermique et vitesse de solidification)[62][63][64].

Les premières études théoriques ont abouti à une loi

d'additivité des critères de stabilité relatifs aux alliages binaires composants[65]. En fait, ce résultat n'est qu'une première approximation car les interactions entre les solutés y sont négligées.

Des travaux récents[66][67]* concernant le calcul du critère de stabilité d'une interface de solidification d'un alliage ternaire dilué tiennent compte de ces interactions aussi bien dans le calcul des coefficients de partage que dans les expressions des flux de transport.

Dans ce chapitre, nous présentons d'une part les résultats relatifs à la distribution des solutés en avant de l'interface en déplacement, distribution déduite des lois de diffusion et, d'autre part, le calcul du critère de stabilité $\frac{G^L}{f}$. Une application au système Sn-Pb-Sb est présentée et les valeurs des gradients critiques calculés sont comparées aux résultats expérimentaux de COLE et WINEGARD[64].

II- CALCUL DE LA DISTRIBUTION DES SOLUTES DANS LE LIQUIDE EN AVANT DE L'INTERFACE.

On suppose que l'alliage ternaire dilué est solidifié en régime stationnaire et que les transferts de soluté au sein du liquide n'ont lieu que par diffusion.

Le flux de transport $\vec{\phi}_i$ défini par rapport à un trièdre de référence solidaire de l'interface (z=0 sur l'interface) s'exprime par la relation:

$$\vec{\phi}_i = C_i (\vec{v}_i - f) = \vec{J}_i^o - C_i \vec{f}$$

* Le travail cité en référence(66) a fait l'objet d'une communication au colloque IRSID-EEG, 12-13 Juin 1968 sous le titre: "la diffusion dans les systèmes ternaires dilués liquides et son application en solidification, au calcul de la surfusion constitutionnelle". La référence (67) se rapporte à une étude semblable menée parallèlement et simultanément au travail cité en référence (66).

où $\vec{v}_i$ et $\vec{f}$ sont respectivement la vitesse du soluté i et la vitesse de déplacement de l'interface par rapport à un trièdre de référence solidaire du laboratoire. Le flux de transport $\vec{J}_i^o$ défini par rapport à ce dernier référentiel s'exprime suivant la loi de FICK généralisée:

$$\vec{J}_i^o = - \sum_{k=1}^{k=n-1} \tilde{D}_{ik} \vec{\nabla} C_k$$

L'équation du bilan molaire du constituant i dilué dans un volume de liquide s'écrit:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \text{div } \vec{\phi}_i$$

En régime permanent, la divergence du flux $\vec{\phi}_i$ est nulle: div $\vec{\phi}_i = 0$ et $\vec{\phi}_i$ = constante = $\vec{a}_i$, soit, en supposant la diffusion unidirectionnelle pour l'alliage ternaire dilué 1,2,3 :

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{11} \left(\frac{dC_1}{dz}\right) + \tilde{D}_{12} \left(\frac{dC_2}{dz}\right) + f\, C_1 &= a_1 \\ \tilde{D}_{22} \left(\frac{dC_2}{dz}\right) + \tilde{D}_{21} \left(\frac{dC_1}{dz}\right) + f\, C_2 &= a_2 \end{aligned} \qquad (4\text{-}1)$$

Afin d'alléger la symbolique,les coefficients d'interdiffusion seront désignés dorénavant par: D_{ki}'.

Les conditions aux limites correspondant à un alliage de concentrations initiales en soluté C_{o1} et C_{o2} sont les suivantes:

$z = \infty$ $\qquad C_1(\infty) = C_{o1}$

$\qquad C_1(\infty) = C_{o2}$

$z = 0$ $\qquad C_1(0) = \frac{C_{o1}}{k_{o1}}$

$\qquad C_2(0) = \frac{C_{o2}}{k_{o2}}$

k_{o1} et k_{o2} sont respectivement les coefficients de partage des solutés 1 et 2.

Le système d'équations (4-1) admet des solutions réelles car le déterminant:

$$|\Delta| = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix}$$

est positif [68].

Les solutions du système (4-1) obtenues par une procédure classique de résolution sont alors les suivantes:

$$\frac{C_1(z)}{C_{o1}} = 1 + \left(\frac{q_1}{2}\,\sigma_1^{(-)} - \frac{C_{o2}}{C_{o1}}\,q_2\,\delta_1\right) \mathrm{Exp}\left(-r^{(+)}z\right) + \left(\frac{q_1}{2}\,\sigma_1^{(+)} + \frac{C_{o2}}{C_{o1}}\,q_2\,\delta_1\right) \mathrm{Exp}\left(-r^{(-)}z\right),$$

$$\frac{C_2(z)}{C_{o2}} = 1 + \left(\frac{q_2}{2}\,\sigma_2^{(-)} - \frac{C_{o1}}{C_{o2}}\,q_1\,\delta_2\right) \mathrm{Exp}\left(-r^{(+)}z\right) + \left(\frac{q_2}{2}\,\sigma_2^{(+)} + \frac{C_{o1}}{C_{o2}}\,q_1\,\delta_2\right) \mathrm{Exp}\left(-r^{(-)}z\right) \qquad (4\text{-}2)$$

avec: $q_1 = \dfrac{1-k_{o1}}{k_{o1}}$, $q_2 = \dfrac{1-k_{o2}}{k_{o2}}$,

$$\sigma_1^{(\pm)} = 1 \pm \frac{D_{11}-D_{22}}{\left[(D_{22}-D_{11})^2 + 4\,D_{12}D_{21}\right]^{1/2}} ,$$

$$\sigma_2^{(\pm)} = 1 \pm \frac{D_{22}-D_{11}}{\left[(D_{22}-D_{11})^2 + 4\,D_{12}D_{21}\right]^{1/2}} ,$$

$$\delta_1 = \frac{D_{12}}{\left[(D_{22}-D_{11})^2 + 4\,D_{12}\right]^{1/2}} ,$$

$$\delta_2 = \frac{D_{21}}{\left[(D_{22}-D_{11})^2 + 4\,D_{12}D_{21}\right]^{1/2}}$$

$$r^{(\pm)} = \frac{1}{2}\,\frac{f}{|\Delta|}\left\{(D_{22}+D_{11}) \pm \left[(D_{22}-D_{11})^2 + 4\,D_{12}D_{21}\right]^{1/2}\right\}$$

III- EXPRESSION DE LA SURFUSION CONSTITUTIONNELLE

La surfusion constitutionnelle s'exprime par la différence entre le gradient de température d'équilibre $G_e = m\, G_c$ (G_c: gradient de concentration à l'interface) à l'interface et le gradient de température imposé G^L. La surfusion apparaît évidemment lorsque $G_e > G^L$.

Le gradient de température d'équilibre à l'interface $G_e = \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z=o}$ est déduit de l'équation de la nappe liquidus ternaire $T = F\left[C_1(z), C_2(z)\right]$ à partir des profils de concentration $C_1(z)$ et $C_2(z)$.

En différenciant $T = F\left[C_1(z), C_2(z)\right]$ par rapport à z et en passant à la limite, c'est-à-dire pour z=o, il vient:

$$G_e = \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z=o} = \left(\frac{\partial T}{\partial C_1}\right)_{C_2} \left(\frac{dC_1}{dz}\right)_{z=o} + \left(\frac{\partial T}{\partial C_2}\right)_{C_1} \left(\frac{dC_2}{dz}\right)_{z=o} \qquad (4\text{-}3)$$

Dans les applications où les concentrations C_1 et C_2 sont très faibles on assimilera les dérivées partielles $\left(\frac{\partial T}{\partial C_1}\right)_{C_2}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial C_2}\right)_{C_2}$ respectivement aux pentes du liquidus m_1 dans le binaire 1,3 et m_2 dans le binaire 2,3 à la température de fusion du solvant.

Les gradients $\left(\frac{dC_1}{dz}\right)_{z=o}$ et $\left(\frac{dC_2}{dz}\right)_{z=o}$ peuvent être déduits directement des relations (4-1) en utilisant les conditions aux limites:

pour $z = \infty$, $J_1^o = 0$,

$J_2^o = 0$

soit: $a_1 = f\, C_{o1}$

$a_2 = f\, C_{o2}$

et pour z = o il vient :

$$f\,(C_1(o)-C_{o1}) = -\,D_{11}\,(\frac{dC_1}{dz})_{z=o} - D_{12}\,(\frac{dC_2}{dz})_{z=o}$$

$$f\,(C_2(o)-C_{o2}) = -\,D_{22}\,(\frac{dC_2}{dz})_{z=o} - D_{21}\,(\frac{dC_2}{dz})_{z=o} \qquad (4\text{-}4)$$

La substitution des gradients $(\frac{dC_1}{dz})_{z=o}$ et $(\frac{dC_2}{dz})_{z=o}$ dans l'équation (4-3) par leurs expressions déduites de la résolution du système d'équations (4-4) conduit à l'expression du rapport critique $(\frac{G^L}{f})_c$:

$$(\frac{G^L}{f})_c = m_1\,(q_2\,C_{o2}\,\frac{D_{12}}{|\Delta|} - q_1\,C_{o1}\,\frac{D_{22}}{|\Delta|}) + m_2\,(q_1\,C_{o1}\,\frac{D_{21}}{|\Delta|} - q_2\,C_{o2}\,\frac{D_{11}}{|\Delta|}) \qquad (4\text{-}5)$$

IV- APPLICATION AUX ALLIAGES TERNAIRES DILUES Sn-Pb-Sb

Dans les systèmes ternaires suffisamment dilués et dans lesquels l'interaction thermodynamique ternaire est marquée, les coefficients d'interdiffusion croisés prennent des valeurs non négligeables devant les valeurs limites des coefficients directs $D_1^{(3)}$ et $D_2^{(3)}$ et s'expriment alors en fonction du paramètre d'interaction de WAGNER $\varepsilon_1^{(2)}$ par les relations suivantes* (69)(70) :

$$D_{12} \simeq X_1\,\varepsilon_1^{(2)}\,D_1^{(3)}\,,\quad D_{21} \simeq X_2\,\varepsilon_1^{(2)}\,D_2^{(3)} \qquad (4\text{-}6)$$

* Cette proposition se déduit également du système d'équations (3-3) qui s'écrit, pour un alliage dilué et en négligeant les termes du 2ème ordre en X :

$$D_{11} = 1 - X_1\,(1-\varepsilon_1^{(1)})\,D_1^{(3)} + X_1\,D_3^{(3)}$$

$$D_{12} = X_1\,\varepsilon_1^{(2)}\,D_1 + X_1\,(D_3^{(3)} - D_1^{(3)})$$

Si le paramètre d'interaction $\varepsilon_1^{(2)}$ est d'un ordre de grandeur supérieur à $\varepsilon_1^{(1)}$, comme le cas se présente pour l'alliage Sn-Pb-Sb, les termes du 1er ordre en X peuvent être négligés devant les termes d'ordre en 0 excepté le terme contenant $\varepsilon_1^{(2)}$ ce qui conduit aux relations (4-6).

L'expression du rapport critique (4-5), qui est applicable pour des coefficients d'interdiffusion variant avec la concentration, conduit, à partir des relations (4-6) écrites avec les valeurs des concentrations correspondant à l'interface (z=o) à l'équation (4-7) obtenue en assimilant $|\Delta|$ au terme d'ordre 0 en X.

$$\left(\frac{G^L}{f}\right)_c \simeq -\frac{m_1(1-k_{o1})}{k_{o1}\,D_1^{(3)}}X_{o1} - \frac{m_2(1-k_{o2})}{k_{o2}\,D_2^{(3)}}X_{o2} + \left[\frac{m_1(1-k_{o2})}{k_{o1}\,k_{o2}\,D_2^{(3)}} + \frac{m_2(1-k_{o1})}{k_{o1}\,k_{o2}\,D_1^{(3)}}\right]\varepsilon_1^{(2)}\,X_{o1}\,X_{o2} \qquad (4\text{-}7)$$

Les termes du 1er ordre en X_o de l'équation (4-7) ont la même expression que les rapports critiques des binaires composants à ceci près que les coefficients de partage k_{o1} et k_{o2} sont définis dans le système ternaire.

L'influence de l'interaction ternaire sur la valeur du rapport critique est également traduite par les termes du 2ème ordre en X.

Les travaux expérimentaux COLE et WINEGARD[64] concernant le système Sn-Pb-Sb (solvant Sn) font apparaître une variation sensible de la valeur du rapport critique avec la concentration. Leurs résultats sont traduits par une équation empirique exprimant $\left(\frac{G^L}{f}\right)_c$ en fonction des concentrations initiales en plomb et en antimoine et qui s'avère de même forme que l'équation (4-7):

$$\left(\frac{G^L}{f}\right)_c = 5{,}6.10^{7}\,X_{oPb} + 2{,}5.10^{6}\,X_{oSb} + 2.10^{11}\,X_{oPb}\,X_{oSb} \qquad (4\text{-}8)$$

Cette équation a été établie pour $0 \leqslant X_{oPb} \leqslant 2{,}5.10^{-5}$ at., et $0 \leqslant X_{oSb} \leqslant 3.10^{-4}$ at.

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les valeurs de $\left(\frac{G^L}{f}\right)_c$ calculées au moyen de l'équation (4-7) peut être envisagée. En effet, les valeurs limites des coefficients

d'interdiffusion des binaires Sn-Pb et Sn-Sb sont connues et le paramètre $\varepsilon_{Sb}^{(Pb)}$ peut être déduit de mesures de coefficients de partage ternaires effectuées dans le système Sn-Pb-Sb par HUNT et Coll.[63], mais dans un domaine de concentration différent.

L'application aux alliages Sn-Pb-Sb dilués des expressions des coefficients de partage ternaires fonctions du paramètre $\varepsilon_{Pb}^{(Sb)}$ établies par DESRE et Coll.[71] a permis, à partir des valeurs mesurées de ces coefficients de partage, de calculer $\varepsilon_{Pb}^{(Sb)}$ dans le liquide à la température de fusion de l'étain. Le coefficient d'interaction de la phase solide nécessaire à cette estimation est calculée en supposant la solution solide régulière.

Les valeurs du paramètre d'interaction $\varepsilon_{Pb}^{(Sb)}$ déterminées pour trois concentrations sont sensiblement voisines et nous avons adopté la valeur moyenne: $\varepsilon_{Pb}^{(Sb)} = + 37$.

Les coefficients de partage ternaires correspondant au domaine de concentration considéré par COLE et WINEGARD sont alors calculés à partir des équations établies par DESRE et de la valeur du paramètre d'interaction. Les valeurs de ces coefficients de partage ainsi obtenues diffèrent des valeurs correspondant aux binaires dilués de 0,1% pour k_{oSb} et de 0,2% pour k_{oPb}. Ces très faibles écarts, qui ne sont pas significatifs dans le domaine de précision de ces estimations, permettent de considérer, pour cette application, les coefficients de partage ternaires constants et égaux aux valeurs limites des coefficients de partage des binaires composants:

$$k^{\infty}_{Pb(Sn)} = 0,10 \quad (63)$$

$$k^{\infty}_{Sb(Sn)} = 1,53 \quad (63)$$

En prenant, par ailleurs, pour les différents paramètres les valeurs suivantes:

$$D_{Pb}^{(Sn)} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \quad (72)$$

$$D_{Sb}^{(Sn)} = 3 \times 10^{-5} \quad (41)$$

$$m_{Pb(Sn)} = - 360°C/at.$$

$$m_{Sb(Sn)} = 200°C/at.$$

L'expression (4-7) devient:

$$\left(\frac{G^L}{f}\right)_c = 5,7.10^7 X_{oPb} + 2,3.10^6 X_{oSb} + 2,3.10^9 X_{oPb} X_{oSb} \quad (4-9)$$

L'accord avec les résultats expérimentaux de COLE sur les deux premiers termes de l'équation (4-9) était prévisible étant donné la décomposition arbitraire proposée par COLE du rapport critique ternaire en une somme de rapports critiques binaires et qui correspond dans ces alliages très dilués aux deux premiers termes de l'équation (4-7). L'accord est cependant moins satisfaisant sur le coefficient spécifique de l'interaction ternaire, mais il importe de remarquer que le terme du 2ème ordre de l'équation (4-8) qui représente l'ensemble des interactions ternaires varie très fortement pour de faibles écarts des coefficients de partage par rapport à leurs valeurs binaires.

Afin de mettre en évidence l'importance du terme représentant l'interaction ternaire par rapport aux termes du 1er ordre en X dans l'équation (4-7), lorsque les concentrations en soluté sont de l'ordre du pourcent, nous avons utilisé directement les résultats expérimentaux de HUNT sur les coefficients de partage ainsi que la valeur estimée précédemment du paramètre d'interaction.

Le tableau XV compare différentes valeurs du rapport critique calculées à chaque composition en tenant compte ou non des effets ternaires.

Il ressort de ce tableau que l'interaction thermody-

X_{Sb} atomes	X_{Pb}	k^t_{oSb}	k^t_{oPb}	R_b	R_t	$\frac{R_t}{R_b}$	R(eq.4-7)	$\frac{R_t}{R(eq.4-7)}$
0,0292	0,0056	1,54	0,27	$3,86.10^5$	$1,60.10^5$	0,41	$2,87.10^5$	0,56
0,0195	0,0057	1,61	0,21	$3,70.10^5$	$1,77.10^5$	0,48	$2,94.10^5$	0,60
0,0091	0,0056	1,89	0,16	$3,40.10^5$	$2,02.10^5$	0,59	$2,82.10^5$	0,71

$R_b = \frac{G^L}{f}(k^b_{oSb}) + \frac{G^L}{f}(k^b_{oPb})$; $R_t = \frac{G^L}{f}(k^t_{oSb}) + \frac{G^L}{f}(k^t_{oPb})$; $R(eq.4-7) = \frac{G}{f}(eq.4-7)$

TABLEAU XV

namique ternaire traduite par les valeurs des coefficients de partage à une influence sensiblement équivalente (col.7) à celle de l'interaction ternaire spécifique de la diffusion (col.9) sur les valeurs du rapport critique correspondant à ces concentrations. Ce résultat justifie la présence du terme du $2^{ème}$ ordre en X dans l'expression générale du rapport critique établie précédemment.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude phénoménologique de la diffusion en phase liquide a été effectuée afin de permettre une meilleure analyse des phénomènes contrôlés par les processus de diffusion en phase liquide.

Dans un premier temps, nous avons précisé et complété la théorie phénoménologique de la diffusion pour l'adapter au traitement des alliages liquides comportant plusieurs constituants. La théorie développée admet l'existence"d'espèces généralisées" qui comprennent les espèces chimiques ainsi que les "volumes libres" présents au sein du liquide. La distinction classique entre les flux de diffusion intrinsèques et d'interdiffusion qui en découle conduit à la généralisation de la relation de DARKEN aux solutions liquides comportant n constituants: les coefficients d'interdiffusion sont exprimés en fonction de grandeurs thermodynamiques et des paramètres spécifiques des mobilités atomiques.

L'application de cette nouvelle description phénoménologique n'est justifiée que si l'expérience permet de rendre compte des effets secondaires tels que le couplage des flux de diffusion ou l'influence des variations de volumes partiels des constituants avec la composition. L'examen critique des méthodes classiques de détermination des coefficients d'interdiffusion des alliages liquides nous a conduit à améliorer ces méthodes afin de les rendre plus proches des principes de mesure choisis et de permettre une meilleure analyse des profils de concentration en faisant appel à une technique de prélèvement à l'état liquide.

L'étude des phénomènes d'interdiffusion effectuée dans les alliages binaires et ternaires concentrés Sn-Ag, Sn-Sb, Sn-Ag-Sb et Sn-In-Sb a fait ressortir de larges variations des coefficients d'interdiffusion avec la composition.

Les volumes partiels des constituants, notablement différents pour certains de ces systèmes, influencent de manière sensible les valeurs des coefficients d'interdiffusion aux concentrations élevées.

Le traitement des résultats expérimentaux nous a conduit à calculer les mobilités atomiques dans ces alliages. Les valeurs obtenues pour les alliages binaires ont révélé une faible évolution de ces grandeurs en fonction de la composition. Le facteur thermodynamique détermine essentiellement le sens et l'ampleur de l'évolution des phénomènes d'interdiffusion dans les alliages de ce type.

Dans les alliages ternaires Sn-Ag-Sb, les mobilités croisées ont des valeurs d'un ordre de grandeur plus faible que cellesdes mobilités directes et peuvent en première approximation être négligées devant ces dernières. De plus, on constate dans ces mêmes alliages un effet de compensation entre les termes contenant les mobilités croisées dans les expressions des flux de diffusion intrinsèques. Ces observations nous ont permis d'effectuer dans le cas des deux systèmes ternaires étudiés, le calcul des mobilités à l'aide d'une forme simplifiée de la relation de DARKEN.

L'analyse des phénomènes de couplage des flux de matière amorcée dans cette étude serait avantageusement poursuivie par une approche expérimentale directe afin de révéler la nature de ces effets et d'en mesurer l'intensité.

Nous avons pu, d'autre part, proposer une méthode nouvelle d'estimation des mobilités et des coefficients d'interdiffusion pour les solutions ternaires diluées en un de leurs constituants. Celle-ci s'avère particulièrement intéressante lors de l'étude de la solidification des alliages binaires contenant des impuretés.

Dans ce dernier domaine, nous avons effectué une analyse de l'incidence réelle des phénomènes de transport sur la stabilité d'une interface solide-liquide d'un alliage ternaire dilué en cours de solidification. Nous avons pu ainsi exprimer

le critère de stabilité de l'interface en fonction des coefficients d'interdiffusion.

Des valeurs expérimentales précises du critère de stabilité mesurées pour les alliages ternaires dilués Sn-Pb-Sb sont en bon accord avec celles que nous avons déduites de notre théorie. Cette application a ainsi permis de confirmer l'importance des paramètres spécifiques de la diffusion ternaire vis-à-vis des mécanismes de la solidification de ces alliages dilués et de l'analyse qui peut en être faite.

De même, la connaissance des phénomènes de transport nous a permis d'aborder dans un développement récent de ce travail, le problème de la détermination des cinétiques des transformations liquide-solide d'alliages concentrés.

Mais l'étude de la diffusion, dont la description phénoménologique développée dans ce travail permet de traduire avec plus de rigueur l'évolution de systèmes complexes, apporte également, par l'observation des mobilités atomiques, de précieux renseignements sur l'état structural et énergétique des milieux liquides. Cette voie de recherche doit cependant demeurer étroitement associée aux autres méthodes d'investigation des propriétés des liquides afin de contribuer plus efficacement à accroître nos connaissances de l'état liquide.

LISTE DES SYMBOLES

J_k^o : flux d'interdiffusion du constituant k (référentiel S^o).

$\tilde{D}_{kj}$ ou $\tilde{D}_{kj}^{(n)}$: coefficient d'interdiffusion relatif au "solvant"n.

$\tilde{D}'_{kj}$ ou $\tilde{D}'^{(n)}_{kj}$: coefficient d'interdiffusion relatif au "solvant"n exprimé en fonction des fractions atomiques.

L_{kj}^o : coefficient d'interdiffusion phénoménologique.

J_k : flux de diffusion intrinsèque du constituant k.

D_{kj} : coefficient de diffusion intrinsèque.

$D_{kj}^{(n)}$: coefficient de diffusion intrinsèque relatif au "solvant" n.

L_{kj} : coefficient phénoménologique intrinsèque.

$L_{kj}^{(n)}$: coefficient phénoménologique intrinsèque relatif au "solvant" n.

D_{kj}^* : coefficient d'autodiffusion ou mobilité

$D_{kj}^{*(n)}$: coefficient d'autodiffusion ou mobilité relatif au "solvant" n.

D_k^* : coefficient d'autodiffusion ou mobilité du constituant k de la formulation simplifiée.

$\tilde{D}^o_{k(i,j)}$: coefficient d'interdiffusion limite du constituant k dilué dans l'alliage i,j.

$D^*_{k(i,j)}$: coefficient d'autodiffusion ou mobilité limite du constituant k dilué dans l'alliage i,j.

α_{kj} : facteur thermodynamique.

α'_{kj} : facteur thermodynamique exprimé en fonction des fractions atomiques.

$\overline{V}_k$: volume partiel molaire du constituant k.

V^o_k : volume atomique du constituant k.

V_M : volume molaire intégral de la solution.

SOLUTION BINAIRE

$\tilde{D}_{k-j}$: coefficient d'interdiffusion de l'alliage binaire k-j.

D^*_k : coefficient d'autodiffusion du constituant k dans l'alliage binaire k-j.

α_k : facteur thermodynamique du constituant k dans l'alliage k-j.

α' : facteur thermodynamique de l'alliage binaire k-j exprimé en fonction des fractions atomiques.

$D^{*(n)}_k$: mobilité limite de k dans le"solvant" n.

ANNEXE I

RELATION ENTRE LES FACTEURS THERMODYNAMIQUES TERNAIRES EXPRIMES EN CONCENTRATIONS MOLAIRES ET EN FRACTIONS ATOMIQUES

La détermination des facteurs thermodynamiques α_{ki} figurant dans la description de la diffusion nécessite de connaître les variations des enthalpies libres polaires partielles des constituants $\overline{\Delta G}_i$ en fonction des concentrations molaires:

$$\alpha_{ki} = \frac{C_k}{RT} \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_i}{\partial C_k} \right)_{Cj...}$$

Les valeurs de ces grandeurs thermodynamiques relevées dans la littérature sont le plus souvent mesurées en fonction des concentrations exprimées en fractions atomiques X_i; il est alors nécessaire de relier explicitement:

$$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_i}{\partial C_k} \right)_{Cj...} \quad \text{à} \quad \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_i}{\partial X_k} \right)_{X_k...}$$

Pour un alliage ternaire, les variables de concentration indépendantes considérées sont C_1 et C_2 (C_3 est éliminée par la relation:

$$\sum_k C_k \overline{V}_k = 1 \ )$$

Les fractions atomiques X_1 et X_2 étant elles-mêmes fonction de C_1 et C_2, les enthalpies libres partielles molaires peuvent être considérées comme des fonctions composées de ces variables:

$$\overline{\Delta G}_i = F_i \left[X_i (C_1, C_2) ; X_2 (C_1, C_2) \right] \qquad i=1,2,3.$$

Le théorème sur la dérivation des fonctions composées

conduit à six dérivées partielles qui sont,en outre, liées par la relation de GIBBS-DUHEM. Si l'élément 3 est choisi comme "solvant" les quatre relations suivantes peuvent être obtenues:

$$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial C_1}\right)_{C_2} = \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} \left(\frac{\partial X_1}{\partial C_1}\right)_{C_2} + \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \left(\frac{\partial X_2}{\partial C_1}\right)_{C_2} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial C_2}\right)_{C_1} = \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} \left(\frac{\partial X_1}{\partial C_2}\right)_{C_1} + \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \left(\frac{\partial X_2}{\partial C_2}\right)_{C_1} \qquad (2)$$

Des expressions symétriques existent pour les différentielles:

$$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_2}{\partial C_2}\right)_{C_1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_2}{\partial C_1}\right)_{C_2}$$

D'autre part, les diverses dérivées partielles du type $\left(\frac{\partial X_i}{\partial C_k}\right)_{Cj...}$ figurant dans ces expressions sont calculables à partir des relations existantes entre X et C:

$$X_i = V_M\,(C_1, C_2).\ C_i, \quad i = 1,2.$$

Avec: $V_M = \dfrac{1}{C_1 + C_2 + C_3}$ (V_M: volume molaire de la solution).

En conservant l'approximation de la loi de VEGARD: ($\overline{V}_i = \text{Cste} = V_i^o$) nous obtenons:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial C_1}\right)_{C_2} = V_M \left(1 + X_1 \frac{V_1^o - V_3^o}{V_3^o}\right) \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial C_2}\right)_{C_1} = V_M \frac{V_2^o - V_3^o}{V_3^o} X_1 \qquad (4)$$

Des expressions symétriques existent pour les diffé-

rentielles: $\left(\frac{\partial X_2}{\partial C_2}\right)_{C_1}$ et $\left(\frac{\partial X_2}{\partial C_1}\right)_{C_2}$.

La substitution des relations (3) et (4) dans les expressions (1) et (2) conduit, en faisant apparaître les facteurs thermodynamiques α_{kj} et α'_{kj} aux relations suivantes:

$$\alpha_{11} = \left(1 + X_1 \frac{V_1^o - V_3^o}{V_3^o}\right) \alpha'_{11} + X_1 \frac{V_1^o - V_3^o}{V_3^o} \alpha'_{12}$$

$$\alpha_{12} = \left(1 + X_2 \frac{V_2^o - V_3^o}{V_3^o}\right) \alpha'_{12} + X_2 \frac{V_2^o - V_3^o}{V_3^o} \alpha'_{11}$$

Des relations symétriques peuvent être obtenues pour les facteurs thermodynamiques α_{22} et α_{21}.

ANNEXE II

ESTIMATION DES FACTEURS THERMODYNAMIQUES α_{kj} POUR LE SYSTEME TERNAIRE Sn-Ag-Sb

L'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange du système Sn-Ag-Sb a été effectuée par la méthode de KOHLER[54]. Cette méthode est basée sur une formulation de l'enthalpie libre d'excès ternaire ΔG^{xs} par une somme pondérée des enthalpies libres d'excès des systèmes binaires composants Des équations empiriques du type suivant sont utilisées:

$$\Delta G^{xs}_{\text{en M}} = (1 - x_A)^2 \, (\Delta G^{xs}_{BC})_{x_B/x_C} + (1-x_B)^2 (\Delta G^{xs}_{AC})_{x_A/x_C} + (1-x_C)^2 \, (\Delta G^{xs}_{AB})_{x_A/x_B}$$

où $(\Delta G^{xs}_{ij})_{x_i/x_j}$ sont les valeurs des enthalpies libres d'excès des solutions binaires aux points I,J,K (fig.1).

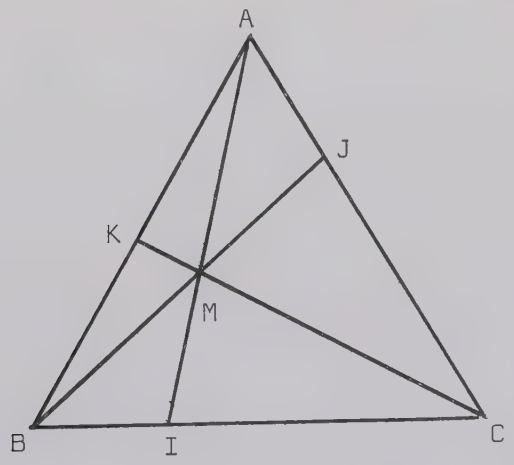


Figure 1

De la même manière, l'enthalpie de mélange de la solution ternaire s'écrit:

$$\Delta H_{en\ M} = (1-x_A)^2 (\Delta H_{BC})_{x_B/x_C} + (1-x_B)^2 (\Delta H_{AC})_{x_A/x_C} + (1-x_C)^2 (\Delta H_{AB})_{x_A/x_B}$$

Le calcul des enthalpies libres partielles d'excès de chaque constituant au point M peut s'effectuer par les équations dérivées de (1) suivantes:

$$\overline{\Delta G}^{xs}_A = (1-x_C)\,(\overline{\Delta G}^{xs}_{A(AB)})_{x_A/x_B} + (1-x_B)(\overline{\Delta G}^{xs}_{A(AC)})_{x_A/x_C} + x_C(1-x_C)(\Delta G^{xs}_{AB})_{x_A/x_B} + x_B(1-x_B)\,(\Delta G^{xs}_{AC})_{x_A/x_C} - (1-x_A)^2\,(\Delta G^{xs}_{BC})_{x_B/x_C}$$

Des équations symétriques existent pour les fonctions $\overline{\Delta G}^{xs}_B$ et $\overline{\Delta G}^{xs}_C$.

Le problème rencontré lors de l'application de ces équations est celui de la représentation méthématique fidèle des grandeurs thermodynamiques de mélange des trois binaires. La solution adoptée consiste à utiliser une forme polynomiale du quatrième degré en X qui est ajusté par la méthode des moindres carrés sur les valeurs expérimentales connues. ANSARA[73] a montré que dans la plupart des cas rencontrés, les représentations du type suivant:

$$\log \gamma_A = \lambda(1-x_A)^4 + \mu(1-x_A)^3 + \nu(1-x_A)^2$$

$$\overline{\Delta H}_A = \lambda'\,(1-x_A)^4 + \mu'\,(1-x_A)^3 + \nu'\,(1-x_A)^2$$

étaient satisfaisantes. Elles nécessitent cependant de connaître des valeurs expérimentales dans toute la gamme de concentration.

Les grandeurs thermodynamiques de mélange des trois systèmes binaires considérés Sn-Ag, Sn-Sb et Sb-Ag sont effectivement connues[52][74] et ont permis d'appliquer la méthode d'estimation de KOHLER avec une pécision intéressante.

Le calcul des dérivées partielles du type $\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_i}{\partial x_k}\right)_{x_j}$ entrant dans les expressions des facteurs thermodynamiques α'_{ki} a été effectué par une méthode numérique au laboratoire de Calcul Numérique de l'U.S.M. de Grenoble.

Le tableau I rassemble les valeurs obtenues aux dix points d'intersection des chemins de diffusion pour le système Sn-Ag-Sb à 803 K.

1 = Sb 2 = Ag	$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial x_1}\right)_{x_2}$	$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}$	$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$	$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_2}{\partial x_2}\right)_{x_1}$
A $x_1 = 0,007$ $x_2 = 0,0195$	$2,34 \times 10^5$	$-2,80 \times 10^3$	$-1,32 \times 10^3$	$9,09 \times 10^4$
B $x_1 = 0,012$ $x_2 = 0,030$	$1,38 \times 10^5$	$-2,40 \times 10^3$	$-9,3 \times 10^2$	$6,20 \times 10^4$
C $x_1 = 0,0145$ $x_2 = 0,041$	$1,16 \times 10^5$	$-2,86 \times 10^3$	$-1,38 \times 10^3$	$4,75 \times 10^4$
D $x_1 = 0,056$ $x_2 = 0,084$	$3,14 \times 10^4$	$-5,73 \times 10^2$	$7,90 \times 10^2$	$2,55 \times 10^4$
E $x_1 = 0,107$ $x_2 = 0,048$	$1,67 \times 10^4$	$1,74 \times 10^3$	$3,07 \times 10^3$	$3,80 \times 10^4$
F $x_1 = 0,110$ $x_2 = 0,07$	$1,65 \times 10^4$	$1,37 \times 10^3$	$2,65 \times 10^3$	$2,77 \times 10^4$
G $x_1 = 0,126$ $x_2 = 0,153$	$1,62 \times 10^4$	$1,85 \times 10^2$	$1,19 \times 10^3$	$1,49 \times 10^4$
H $x_1 = 0,255$ $x_2 = 0,055$	$8,61 \times 10^3$	$2,42 \times 10^3$	$3,60 \times 10^3$	$3,16 \times 10^4$
I $x_1 = 0,142$ $x_2 = 0,298$	$1,80 \times 10^4$	$-1,52 \times 10^3$	$-1,30 \times 10^3$	$8,20 \times 10^3$
J $x_1 = 0,441$ $x_2 = 0,070$	5×10^3	$1,10 \times 10^3$	$3,67 \times 10^3$	$2,34 \times 10^4$

TABLEAU I

BIBLIOGRAPHIE

1) R.D.SWALIN- Acta Met. (1961) 9,379.

2) S.A.RICE, N.H.NACHTRIEB
"The properties of liquid Metals"- Taylor et Francis, LONDRES (1966), 351.

3) W.A.TILLER- "Growth an perfection of crystals"
Wiley N.Y.(1963), 276.

4) W.W.MULLINS, R.F.SEKERKA- J.Appl. Phys. (1963) 34, 323.

5) I.PRIGOGINE- "Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles"- Desoer,Liège (1947).

6) A.FICK- Ann. Phys. (1855) 94, 59.

7) L.S.DARKEN- Trans. AIME (1949) 180, 430.

8) S.R. DE GROOT, P.MAZUR- "Non-Equilibrium Thermodynamics"
North-Holland (1963) 235.

9) J.S.KIRKALDY- Can. J. Phys. (1957) 35, 435.

10) I.PRIGOGINE- "Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles", p.106.

11) C.MATANO- Jap. J.Phys. (1933) 8, 109.

12) T.O.ZIEBOLD- "Ternary Diffusion in Copper-Silver gold Allays"
Thèse, M.I.T. (1965),20.

13) L.ONSAGER- Annals N.Y. Acad. Sci. (1945) 46, 241.

14) L.S.DARKEN- Trans.AIME (1948) 174, 184.

15) L.ONSAGER- Phys. Rev. (1931) 37, 405- 38,2265.

16) G.S.HARTLEY, J.CRANK- Trans.Faraday Soc. (1949) 45,801.

17) J.CRANK- "the mathematics of diffusion"- Clarendon Press. Londres (1967) 225.

18) C.ROBINSON- Trans. Faraday Soc. (1946) 42 B, 12.

19) A.LODDING, Z.NATURFORSCHG (1966) 21a, 1348.

20) J.D.BERNAL, J.MASON- Nature (1960) 188, 910.

21) T.O.ZIEBOLD, A.R.COOPER- Acta Met. (1965) 13, 465.

22) A.D. LE CLAIRE- "Progress in Metal Physics"- Pergamon (1961) 1, 306.

23) J.D. EDWARDS, E.E.HUCKE, J.J.MARTIN- Met. Reviews,(1968) 120, 31.

24) J.CRANK- "The mathematics of diffusion"- p.9.

25) L.J.GOSTING, H.FUJITA- J. Am. Chem. Soc. (1958)78, 1099.

26) L.BOLTZMANN- Ann. Phys. Leipzig (1894), 53, 959.

27) J.S.KIRKALDY- Can. J. Phys. (1957) 35, 435.

28) S.PRAGER, J.Chem. Phys. (1953) 21, 1344.

29) F.J.J. VAN LOO- Acta Met. (1970) 18, 1107.

30) C.POTARD, A.TEILLIER, P.DUSSERRE- Mat. Research Bulletin (1972) 7.

31) C.POTARD, A.TEILLIER, P.DESRE- C.R.A.S. (1972) 274, 1473.

32) W.C.ROBERTS-AUSTEN- Phil. Trans. Roy. Soc. (1896) 53,281.

33) J.S.ANDERSON, K.SADDINGTON- J. Chem. Soc. (1949) 52, 5381.

34) G.CARERI, A.PAOLETTI, M.VICENTINI- Nuovo Cimento (1955) 2, 574.

35) C.CARERI, A.PAOLETTI, M.VICENTINI- Nuovo Cimento (1958) 10,6.

36) J.CRANK- "The mathematics of diffusion"- p.30.

37) J.RASTAS, P.KWALO- Acta Polytech. Scand. Chem. Met. Ser. (1964), 35, 1.

38) J.CRANK- "The mathematics of diffusion"- p.45.

39) C.H. MA, R.A.SWALIN- Acta Met. (1960) 8,388; J. Chem. Phys. (1962), 36, 3014.

40) K.G.DAVIS, P.FRYSUK- Trans.AIME (1965) 232, 1662.

41) K.NIWA, M.SHIMOJI, S.KADO, Y.WATANABE, T.YOKOKAWA- Trans. AIME (1957) 209, 96.

42) T.B.LINDEMER- "Investigation of Methods for Calculation of Interdiffusion Coefficients"- Thèse Univ. Floride (1966), 65.

43) J.S.KIRKALDY- Can. J.Phys. (1957) 35, 435.

44) J.S.KIRKALDY- Can. J.Phys. (1958) 36, 917.

45) T.B.LINDEMER- "Investigation of Methods for Calculation of Interdiffusion Coefficients"- Thèse Univ. Floride (1966)26.

46) J.P.SABATIER, A.VIGNES- Mém. Scient. Rev.(1967) 64, 225.

47) A.VIGNES, J.P.SABATIER- Trans.AIME (1969)245, 1795.

48) I.S.KIRKALDY, J.E.LANE, G.R.MASON- Can. J.Phys. (1963) 41, 2174.

49) T.EMI, M.SHIMOJI- Berich. Bunsengesell. (1967) 71,367.

50) O.SHUCK, H.L.TOOR- J. Phys. Chem. (1963) 67, 540.

51) L.D.HALL- J. Chem. Phys. (1953), 21, 87.

52) R.HULTGREN, R.L.ORR, P.D.ANDERSON, K.K.KELLEY "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys"- Wiley, N.Y. (1963).

53) G.I.ONOPRIENKO, P.P.KUZMENKO, E.I.KHARKOV- Fiz. Metal. Metalloved (1966) 22, 791.

54) F.KOHLER- Monat. Chem. (1960) 91, 738.

55) J.S. KIRKALDY, J.E.LANE- Can. J. Physics (1966) 44, 2059.

56) J.O.HIRSCHFELDER, C.F.CURTIS, R.B.BIRD "Molecular Theory of gases and Liquids"- Wiley N.Y (1964) 474.

57) A.PAOLETTI, M.VICENTINI- J. Appl. Physics (1961) 32, 22.

58) B.CHALMERS- "Principles of Solidification"- Wiley N.Y., (1964).

59) W.A.TILLER-"The Art and Science of Crystal Growing"- Wiley N.Y., (1962).

60) J.RUTTER, B.CHALMERS- Can. J. Phys. (1953) 31, 15.

61) W.A.TILLER, K.A.JACKSON, J.W.RUTTER, B.CHALMERS- Acta Met. (1953) 1428.

62) F.WEINBERG- Trans. AIME (1963) 227, 231.

63) M.D.HUNT, J.A.SPITTLE, R.W.SMITH- J. Inst. of Metals (1967) 95, 123.

64) G.S.COLE, W.C.WINEGARD- J. Inst. of Metals (1964) 92, 322.

65) B.CHALMERS- "Principles of Solidification"- Wiley N.Y., (1964) 160.

66) C.POTARD- Communication au colloque IRSID-EEG (1968); C.POTARD, P.DESRE- Mém. Scien. Rev. Metallurg. (1970) 62, 229.

67) D.E.COATES, S.W.SUBRAMANIAN, G.R.PURDY- Trans. AIME (1968) 242, 800.

68) J.S.KIRKALDY, D.WEICHERT, ZIAL-UL-HAQ Can. J. Phys. (1963) 41, 2166.

69) J.S.KIRKALDY, G.R.PURDY- Can. J. Phys. (1962) 40, 208.

70) J.S.KIRKALDY- Can. Met. Quarterly (1964) 3, 279.

71) P.DESRE, B.SCHAUB, E.BONNIER- "Thermodynamics"A.I.E.A. Vienne (1966) 1, 493.

72) G.DOGE, K.H.STANDKE- Z. Naturforsch (1967) 22A, 62.

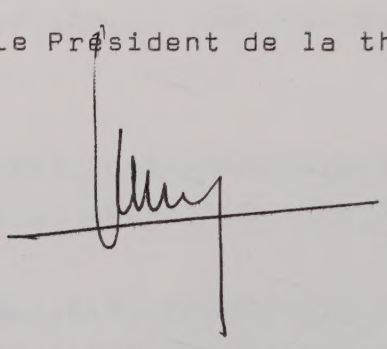
73) I.ANSARA- Thèse Grenoble 1967.

74) T.NOZAKI, M.SHIMOJI, K.NIWA- Ber. Bunsengeselsch.Phys. Chem. (1966) 70, 207.

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et médicale